

UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE
PROCESSOS E TECNOLOGIAS

AVALIAÇÃO DE MEMBRANAS COMPÓSITAS DE ALUMINA-Pd
NA SEPARAÇÃO DE GASES

Raphael Bertotto

Caxias do Sul, 2016.

RAPHAEL BERTOTTO

**AVALIAÇÃO DE MEMBRANAS COMPÓSITAS DE ALUMINA-Pd
NA SEPARAÇÃO DE GASES**

Dissertação apresentada no Programa de Mestrado em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título em Mestre em Engenharia de Processos e Tecnologias com a Orientação da Prof.^a Dr.^a Mára Zeni Andrade e a co-orientação da Prof.^a Dr.^a Venina dos Santos.

Caxias do Sul, 2016.

B547a Bertotto, Raphael

Avaliação de membranas compósitas de alumina-Pd na separação de gases / Raphael Bertotto. – 2016.

55 f.

Dissertação (Mestrado) - Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias, 2016.

Orientação: Mára Zeni Andrade.

Coorientação: Venina dos Santos.

1. Membranas. 2. Permeação de gases. I. Andrade, Mára Zeni, orient.
II. Santos, Venina dos, coorient. III. Título.

Elaborado pelo Sistema de Geração Automática da UCS com os dados
fornecidos pelo(a) autor(a).

AVALIAÇÃO DE MEMBRANAS COMPÓSITAS DE ALUMINA-Pd NA SEPARAÇÃO DE GASES

Raphael Bertotto

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Processos e Tecnologias, no curso de Pós-graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, pela comissão formada pelos professores:

**DISSERTAÇÃO APROVADA EM QUINZE DE DEZEMBRO DE
DOIS MIL E DEZESSEIS**

Banca examinadora:

Dr^a. Mára Zeni Andrade (Orientadora)
Universidade de Caxias do Sul – UCS

Dr^a. Venina dos Santos (Co-orientadora)
Universidade de Caxias do Sul – UCS

Dr. Carlos Pérez Bergmann
Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS

Dr. Juliano Rodrigues Gimenez
Universidade de Caxias do Sul – UCS

Dr^a. Sandra Raquel Kunst
Universidade de Caxias do Sul – UCS

Caxias do Sul, dezembro de 2016.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pela vida.

À minha orientadora a professora Dr.^a Mára Zeni Andrade e à minha co-orientadora a professora Dr.^a Venina dos Santos, pela orientação, oportunidade e disponibilidade prestada para a realização deste trabalho e por todo o aprendizado construído.

À técnica do LPQM e amiga Joice Duarte pela grande ajuda e incentivo.

A todos os professores, mestrandos e amigos do PGEPROTEC e UCS que contribuíram direta ou indiretamente para atingir este objetivo.

Aos professores membros da banca.

Em especial, aos meus avós Neuri, Marli (*in memoriam*) e minha mãe por sempre me incentivarem a buscar novas oportunidades e desafios na vida.

À minha noiva, Maitê, por todo carinho e companheirismo nesta nossa longa caminhada.

Por fim, agradeço a todos que ajudaram, incentivaram e torceram para o fim desta etapa.

TRABALHO EM CONGRESSO

CBPol

13º Congresso Brasileiro de Polímeros

Natal, RN, Brasil. 18 a 22 de Outubro de 2015.

Título: Aplicação de membranas compósitas cerâmica/paládio e cerâmica/paládio/poliamida 66 na separação de gases, obtidas por electroless plating e inversão de fases.

Autores: Raphael Bertotto, Joicei Duarte, Venina dos Santos, Mára Z. Andrade, Carlos Perez Bergmann

TRABALHO SUBMETIDO PARA PUBLICAÇÃO

REVISTA: MATERIALS RESEARCH

Título: Membrane behavior analysis of alumina/Pd for separating gases at ambient temperature and low pressures

Autores: Raphael Bertotto, Joicei Duarte, Venina dos Santos, Mára Z. Andrade, Carlos Perez Bergmann

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	OBJETIVOS	2
2.1.	OBJETIVO GERAL	2
2.2.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	2
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
3.1.	GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO	3
3.2.	MEMBRANAS	4
3.3.	PALÁDIO	8
3.3.1.	Membranas compósitas de alumina-Pd	9
3.4.	SOL-GEL	12
3.5.	<i>ELECTROLESS PLATING</i>	14
4	METODOLOGIA	16
4.1.	MATERIAIS	16
4.2.	MÉTODOS	17
4.3.	CARACTERIZAÇÃO DO SUPORTE E DAS MEMBRANAS	19
4.3.1.	Porosimetria por intrusão de mercúrio	19
4.3.2.	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	19
4.3.3.	Difração de Raios X	20
4.3.4.	Permeabilidade e seletividade	20
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	22
5.1.	CARACTERIZAÇÃO DO SUPORTE CERÂMICO	22
5.1.1.	Espectroscopia por dispersão de energia (EDS)	22
5.1.2.	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	23
5.1.3.	Difração de raios X	25
5.1.4.	Porosimetria por intrusão de mercúrio	26
5.2.	CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS DE PALÁDIO (Pd)	27
5.2.1.	Espectroscopia por dispersão de energia (EDS)	27
5.2.2.	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	28
5.2.3.	Porosimetria por intrusão de mercúrio	31
5.3.	TESTES DE PERMEAÇÃO DE GASES	32
6	CONCLUSÕES	37
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	38
8	REFERÊNCIAS	39

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Reagentes utilizados no processo de limpeza do suporte.	16
Tabela 2. Reagentes utilizados no método sol-gel.....	16
Tabela 3. Reagentes utilizados no processo de <i>electroless plating</i>	17
Tabela 4 - Diâmetro de poro e volume intrudado de Hg no suporte cerâmico de α -alumina (MPd0) e para as membranas MPd1 e MPd2.....	32
Tabela 5 – Coeficiente angular da reta para os gases H ₂ , CH ₄ e CO ₂	35
Tabela 6 – Resultados de seletividade em relação ao gás H ₂	36

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Produção mundial de hidrogênio. Adaptado de Sanz <i>et al.</i> (2011).....	4
Figura 2. Representação esquemática de membrana porosa e densa (HABERT <i>et al.</i> , 2006).5	
Figura 3. Ilustração de membranas porosas e densas (ARAÚJO <i>et al.</i> , 2009).....	6
Figura 4. Mecanismos de transporte (HABERT <i>et al.</i> ,2006).....	7
Figura 5. Representação esquemática do mecanismo de sorção/dessorção de H ₂ em membranas cerâmicas revestidas de Pd (adaptado de DAVID & KOPAC, 2011).	11
Figura 6. Método sol-gel e seus produtos	13
Figura 7. Fluxograma da metodologia utilizada por Bisoto (2014) para preparação de membranas cerâmicas com camada de Pd.....	18
Figura 8. Suporte cerâmico e membrana cerâmica alumina-Pd utilizados.....	19
Figura 9. Sistema de permeação de gases.....	20
Figura 10. Análise da composição química do suporte cerâmico sem a deposição de paládio realizada por EDS.	22
Figura 11. EDS do suporte cerâmico evidenciando a presença do Al (amarelo).	23
Figura 12. Micrografia da superfície do suporte cerâmico submetido ao método sol-gel (1000x).	24
Figura 13. Micrografia da superfície do suporte cerâmico submetido ao método sol-gel (10.000x).	24
Figura 14. Difratoograma do suporte cerâmico de α -alumina.....	25
Figura 15. Processo de sinterização em fase sólida: a) partículas empacotadas, b) início da união dos grãos, c) coalescimento das partículas e d) redução da porosidade e formação do contorno de grão (MUTSUDDY & FORD, 1995).	26
Figura 16. Análise da composição química da membrana com uma camada de paládio.....	27
Figura 17. Micrografia da secção transversal de: (a) membrana com 1 camada de Pd e (b) com 2 camadas de Pd.....	28
Figura 18. Micrografia da superfície do suporte cerâmico com uma deposição de Pd (1000x).	29
Figura 19. Micrografia da superfície do suporte cerâmico com duas deposições de Pd (1000x).	29
Figura 20. Micrografia da superfície da membrana com uma camada de Pd (10.000x).....	30
Figura 21. Micrografia da superfície da membrana com duas camadas de Pd a 10.000x.....	31
Figura 22. Permeabilidade do gás H ₂ em função da pressão de alimentação para o suporte cerâmico (MPd0) e membranas MPd1 e MPd2.	33
Figura 23. Permeabilidade do gás CH ₄ em função da pressão de alimentação para o suporte cerâmico (MPd0) e membranas MPd1 e MPd2.	33
Figura 24. Permeabilidade do gás CO ₂ em função da pressão de alimentação para o suporte cerâmico (MPd0) e membranas MPd1 e MPd2.	34

LISTA DE SÍMBOLOS

α	Fator de separação
ΔP	Pressão transmembrana
A	Área da membrana
Å	Angstrom ($1\text{Å} = 10^{-10}\text{m}$ ou $0,1\text{nm}$)
C_f	Concentração da espécie na alimentação
C_H	Concentração de hidrogênio na alimentação
C_p	Concentração do permeado
D	Coefficiente de difusão
dT	Tempo para permeação
dV	Volume de permeado medido
dZ	espessura da camada de Paládio da membrana
J_i	Fluxo da espécie
J_p	Fluxo de permeado
J_H	Fluxo de hidrogênio
P	Permeabilidade
R	Coefficiente de rejeição
S	Solubilidade
T	Temperatura
μm	Micrometro = 10^{-6}m
nm	Nanômetro = 10^{-9}m

LISTA DE ABREVIATURAS

Al	Alumínio
Al ₂ O ₃	Alumina
CH ₄	Metano
CO ₂	Dióxido de carbono
EDS	Espectrômetro de raios-x por dispersão de energia
H ₂	Hidrogênio
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MPd0	Suporte cerâmico
MPd1	Membrana com uma camada de Paládio
MPd2	Membrana com duas camadas de Paládio
N ₂	Nitrogênio
Pd	Paládio
PSM	Processos de separação com membranas
SG	Separação de gases

RESUMO

Este trabalho tem como objetivo preparar e avaliar membranas de Paládio em suporte cerâmico poroso de α -alumina, sinterizado a 1600°C, utilizando os métodos sol-gel e de deposição química, *electroless plating*. Foram preparadas membranas, α -alumina/Pd, com uma e duas camadas de paládio na superfície externa do suporte cerâmico. O suporte cerâmico e as membranas foram caracterizados por análise morfológica através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS), Porosimetria por Intrusão de Mercúrio e, a permeabilidade e seletividade dos gases H₂, CH₄ e CO₂ a partir de um sistema de bancada. As imagens de MEV mostram uma superfície mais uniforme para a membrana com uma camada de paládio do que com duas camadas. Os testes de permeação de gases indicam que as membranas são seletivas, apresentando seletividade de $\approx 60\%$ para H₂/CO₂ e $\approx 45\%$ para H₂/CH₄ independente da espessura da camada de paládio depositada no suporte cerâmico.

Palavras-chave: α -alumina/Pd; *electroless plating*; preparação e caracterização de membranas, permeação de gases.

ABSTRACT

This work aims to prepare and evaluate Palladium membranes on porous ceramic support of α -alumina, sintered at 1600°C, using sol-gel and electroless plating technique. It were prepared membranes Pd/ α -alumina, with one e two depositions of Pd in the external surface of ceramic support. The ceramic support and the membranes were characterized by morphological analysis through Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersion Spectroscopy (EDS), mercury porosimetry and, the permeability and selectivity to H₂, CH₄ e CO₂ from a bench system. The SEM images show that surface membrane is more uniform with one layer than two Pd layers. Gas permeability test suggest that the composite membranes possessed gas selectivity, and selectivity was of $\approx 60\%$ for H₂/CO₂ gas and $\approx 45\%$ for H₂/CH₄ gas, regardless of thickness of Pd layer.

Palavras-chave: Pd/ α -alumina; electroless plating; prepare and characterized membranes; gas permeation.

1 INTRODUÇÃO

O aumento da preocupação com questões ambientais, tais como a queima de combustíveis fósseis e, conseqüentemente o aquecimento global causado pela contínua emissão de gases na atmosfera além da crescente redução do volume de água potável decorrente da poluição de rios e mananciais, fez com que aumentasse a procura por tratamentos empregando tecnologias limpas, dentre elas, os Processos de Separação por Membranas (PSM) (HOLT *et al.*, 2014). Os PSM são considerados uma tecnologia emergente que apresentam inúmeras vantagens, entre elas, o fato de que pode ser realizado de forma contínua, com baixo consumo de energia deste processo e facilmente combinado com outros processos de separação sem a necessidade de aditivos e ainda, realizados em condições brandas (DAHM, 2000).

As membranas cerâmicas e compósitas despertam interesse, pois em conjunto com materiais poliméricos e/ou metálicos, proporcionam alternativas mais econômicas e com maior controle para o desenvolvimento desta tecnologia de separação. O uso de materiais cerâmicos ou metálicos na camada superior da membrana (*top layer*) possibilita que o PSM ocorra em condições mais severas de temperatura e pressão. As membranas inorgânicas apresentam algumas vantagens em relação às poliméricas como, alta inércia química frente a ambientes agressivos (tanto ácidos como básicos), resistência a altas ou reduzidas temperaturas, alta resistência mecânica, vida útil mais longa e facilidade de limpeza (AL-MUFACHI & REES, STEIBERGER-WILKENS, 2015).

As membranas para separação de gases (SG) não requerem mudanças de fases, além disso, a ausência de partes móveis torna esses sistemas particularmente adequados para o uso em locais remotos (BAKER, 2002; DRIOLI *et al.*, 2009; HOLT *et al.*, 2014).

Neste contexto, torna-se interessante o desenvolvimento de membranas, que possibilitem a separação de gases para obtenção do gás hidrogênio com maior pureza frente as misturas com dióxido de carbono e metano. O desenvolvimento de membranas cerâmicas de alumina é capaz, após tratamento com Pd, proporcionar separação dos gases metano, dióxido de carbono e hidrogênio com maior eficiência (seletividade) em baixas condições de temperatura e pressão e menor consumo energético.

2 OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho é de preparar e avaliar o desempenho de membranas cerâmica-paládio em processos de separação dos gases (CO₂, CH₄, H₂) puros.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para atingir o objetivo geral proposto deste trabalho, os seguintes objetivos específicos deverão ser alcançados:

- analisar a estrutura do suporte cerâmico com e sem recobrimento de paládio por meio de Difração de raios X e por porosimetria por intrusão de mercúrio;
- avaliar a morfologia do suporte cerâmico com e sem recobrimento de paládio por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
- determinar a permeabilidade e a seletividade dos gases (CO₂, CH₄, H₂) puros, do suporte cerâmico e das membranas;

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo é apresentada revisão bibliográfica sobre gases, bem como a caracterização e avaliação das membranas cerâmicas revestidas com paládio que possibilitam a separação de gases priorizando a produção de hidrogênio. Também apresenta fundamentos teóricos sobre os processos de separação por membranas (PSM) e fatores que possam afetar a eficiência destes processos.

3.1. GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO

O desenvolvimento da economia está diretamente ligado ao desenvolvimento sustentável, melhoria na eficiência energética, tecnologias de energia e preocupação com as emissões de gases relacionados ao aquecimento global. A separação de gases em escala industrial é em sua grande maioria realizada por processos tradicionais, tais como: adsorção, absorção, destilação criogênica e separação com membranas (SCOTT, 1995; RAVANCHI *et al.*, 2009; HU *et al.*, 2010).

Há maneiras de converter e armazenar energia para nosso uso, as quais podem ser divididas em três categorias: combustíveis fósseis, fontes renováveis e fontes nucleares. Os combustíveis fósseis têm proporcionado desenvolvimento econômico ao mundo, porém, geram muitos problemas devido aos seus poluentes em sua combustão, assim como as fontes nucleares, que são caras, com problemas de segurança e resíduos de difícil descarte (DEMIRBAS, 2001; CGEE, 2010).

A utilização do hidrogênio como um vetor energético vem sendo avaliada como uma das formas mais eficientes e ambientalmente interessantes, principalmente quando associada à utilização de células a combustível para conversão do hidrogênio em energia elétrica. O hidrogênio extraído a partir de combustíveis fósseis não pode ser utilizado diretamente em aplicações finais como células de combustíveis sendo necessário purificá-lo, pois sua molécula encontra-se geralmente misturada a outros gases ou vapores. Com isto, o hidrogênio tem despertado interesse na indústria automobilística no desenvolvimento de carros movidos a célula combustível, nas quais o hidrogênio é convertido em eletricidade (BURNS *et al.*, 2002).

Esta característica do hidrogênio, que é a possibilidade de sua produção através de diversos insumos e processos, coloca-o como um elemento de integração entre

diversas tecnologias (CGEE, 2010). Por essas razões, previsões indicam um aumento de demanda de hidrogênio ultrapuro nas próximas décadas e resultará na necessidade adicional de desenvolvimento de processos de separação e purificação com baixo custo de produção (ALIQUE *et al.*, 2016).

A Figura 1 mostra a produção mundial de hidrogênio, a qual, segundo Sanz *et al.* (2011), quase 96% do hidrogênio é obtido a partir de combustíveis fósseis, destes 55% do hidrogênio é usado para fins não energéticos.

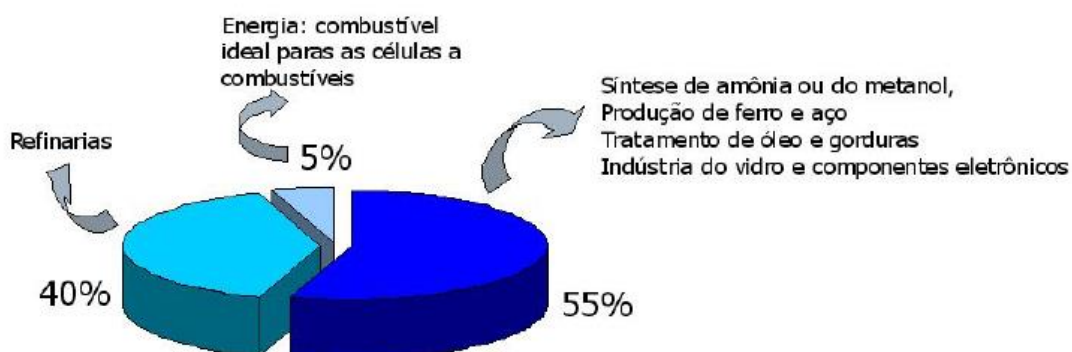


Figura 1. Produção mundial de hidrogênio. Adaptado de Sanz *et al.* (2011).

De acordo com a Figura 1, a maior utilização para o hidrogênio é para fins não energéticos, como na indústria química para a produção de metanol e amônia. Em um futuro próximo, substituirá os combustíveis fósseis e contribuirá significativamente para a qualidade do ar (GOBINA, *et al.*, 2016). Atualmente, mais de 50 milhões de toneladas de hidrogênio são produzidas a partir da reforma a vapor do metano. Normalmente, o hidrogênio é produzido no local e imediatamente usado em larga escala na indústria química e petroquímica devido à complexidade do seu manuseio (FERNANDEZ, *et al.*, 2016).

3.2. MEMBRANAS

As membranas são definidas como barreiras semipermeáveis, sendo seletivas somente a algumas moléculas e impondo resistência à permeação aos demais componentes. Suas principais características são a seletividade e a permeabilidade, sendo estas dependentes da configuração das camadas, da estrutura porosa, da temperatura, da massa molecular, da difusividade e de diferentes mecanismos de

transporte (BERNARDES, 2009). Membranas podem ser classificadas como porosas ou densas, orgânicas ou inorgânicas, simétricas ou assimétricas (SUTHERLAND, 2008). A Figura 2 mostra a configuração de estrutura de membrana porosa e densa.

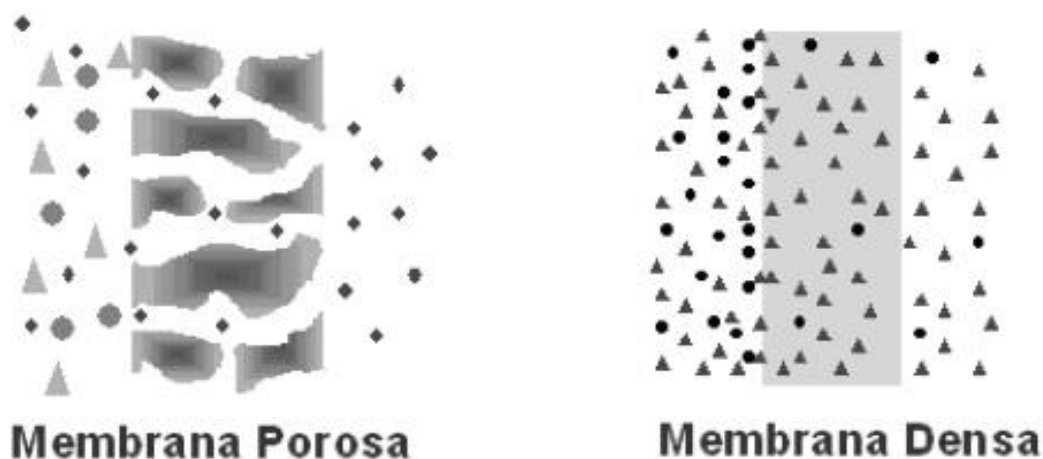


Figura 2. Representação esquemática de membrana porosa e densa (HABERT *et al.*, 2006).

Membranas densas são as que envolvem etapas de dissolução e difusão através do material da membrana, enquanto que nas porosas o transporte ocorre em fase fluida preenchendo os poros da membrana (ARAÚJO *et al.*, 2009). Em relação ao tipo de operação classifica-se de dois modos: *dead-end* (convencional) e *cross flow* (tangencial) (WANG *et al.*, 2011). A Figura 3 ilustra a porosidade das membranas em função de sua estrutura e morfologia.

Tanto as membranas densas como as porosas, são classificadas como simétricas ou assimétricas. Quando apresentam as mesmas características morfológicas ao longo da espessura são denominadas simétricas. Logo, quando apresentam características diferentes ao longo da espessura, são caracterizadas como assimétricas. Em relação ao material de composição, membranas orgânicas podem ser constituídas de materiais poliméricos ou de materiais biológicos, onde as membranas inorgânicas podem ser constituídas de materiais metálicos, cerâmicos ou vítreos (ARAÚJO *et al.*, 2009).

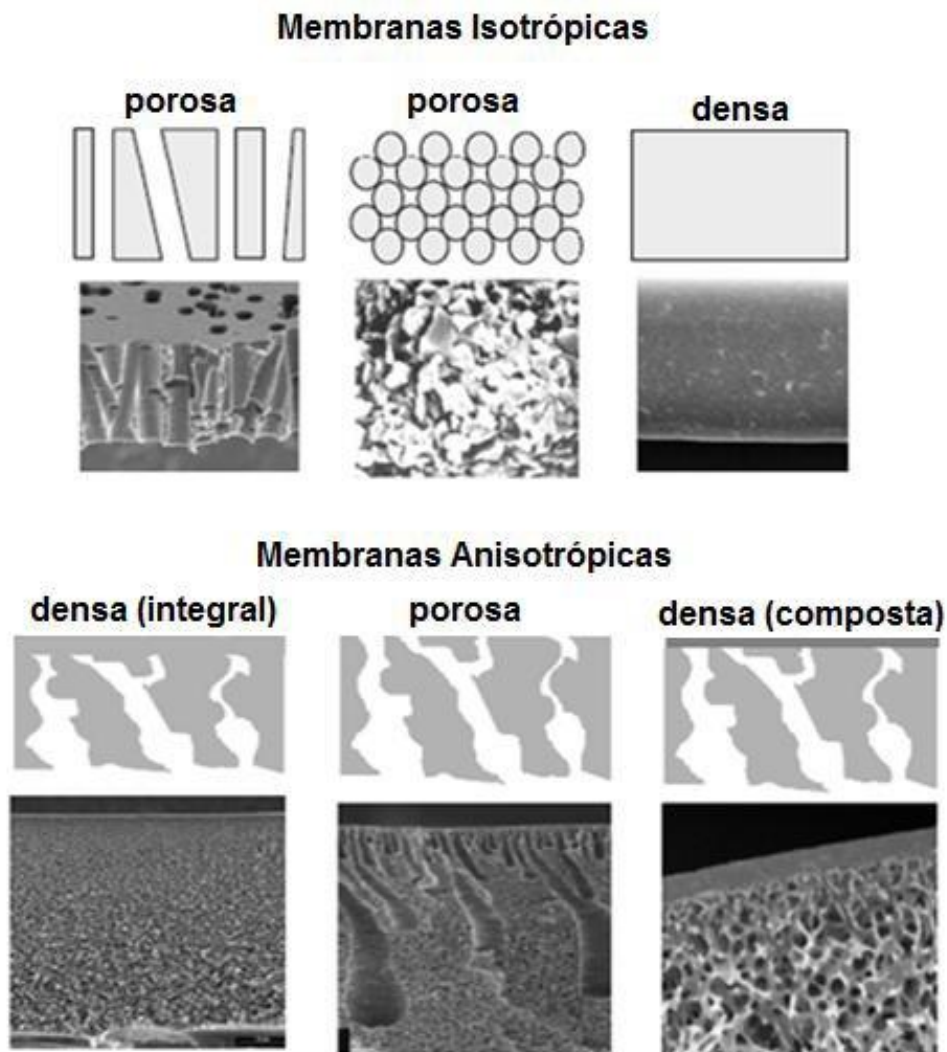


Figura 3. Ilustração de membranas porosas e densas (ARAÚJO *et al.*, 2009).

Dois tipos de parâmetros são normalmente empregados para se caracterizar membranas: (i) os de natureza morfológica e (ii) os relativos à suas propriedades de transporte.

Em membranas porosas, características como a distribuição de tamanho de poros, porosidade superficial e espessura representam parâmetros morfológicos relevantes. Para membranas densas as características físico-químicas do polímero utilizado, a espessura do filme polimérico e as características das espécies a serem separadas são parâmetros importantes, assim como as características do suporte poroso no caso de membranas compostas. Em geral, as propriedades de transporte como permeabilidade a gases e líquidos, bem como a capacidade seletiva, são utilizados como

parâmetros característicos do processo, independentemente do tipo de membrana (MULDER, 2003).

Para que ocorra o transporte de uma espécie através de uma membrana é necessária a existência de uma força motriz atuando sobre a membrana, que pode ser o gradiente de potencial químico e/ou o gradiente de potencial elétrico.

Em função da morfologia da membrana e do tipo de força motriz do sistema, o transporte das espécies através da membrana pode ocorrer tanto pelo mecanismo de difusão, quanto pelo mecanismo de convecção, conforme mostrado na Figura 4 (HABERT *et al.*, 2006).

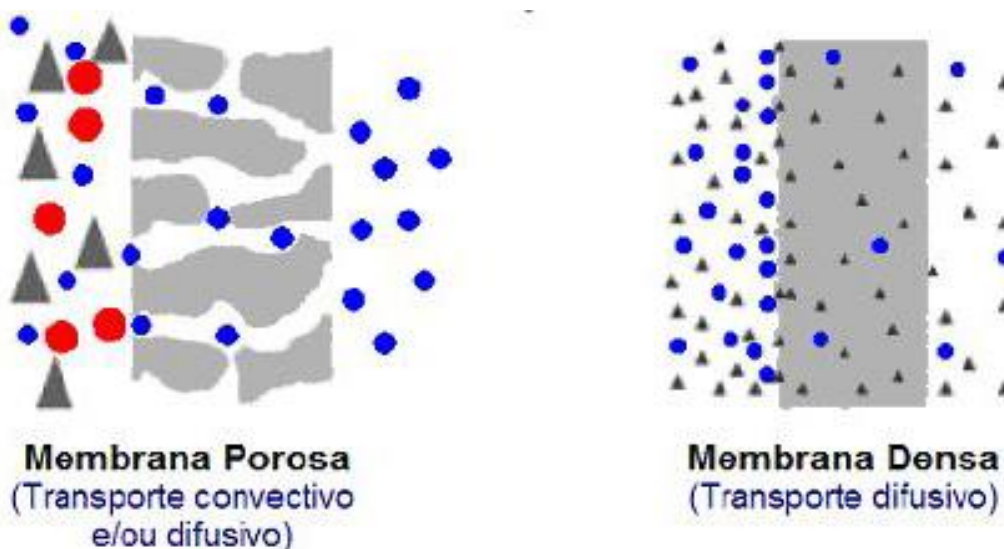


Figura 4. Mecanismos de transporte (HABERT *et al.*,2006).

Em processos que utilizam membranas porosas, a capacidade seletiva está diretamente associada à relação entre o tamanho das espécies presentes no meio e o tamanho dos poros da membrana. Nos processos que utilizam membranas densas, a capacidade seletiva depende da afinidade das espécies com o material da membrana e da difusão das mesmas na camada seletiva.

Segundo Noble & Stern (1995) existe uma grande diversidade de membranas disponíveis no mercado, devido à variedade de mecanismos de obtenção e à multiplicidade de aplicações para as quais elas são utilizadas. Sistemas de membranas, geralmente têm baixos custos operacionais e de manutenção, quando comparados a

outras tecnologias tais como: destilação criogênica, absorção e adsorção (HO & SIRKAR, 1992; HARING, 2007; ZHANG, 2013).

A permeação de gases tem como objetivo obter um ou mais gases constituintes de uma corrente de alimentação, a partir da permeação em membranas seletivas. A escolha do material da membrana é baseada em propriedades físicas e químicas, desde que estes materiais sejam adaptados para realizar a separação de gases das misturas (DRIOLI *et al.*, 2009).

A permeabilidade é a taxa na qual um componente permeia através da membrana e é dependente de um fator termodinâmico (seletividade) e um cinético (difusão). A seletividade é a habilidade de a membrana realizar a separação entre os componentes da mistura gasosa; é um parâmetro importante para atingir elevada pureza do produto final (DRIOLI *et al.*, 2009).

3.3. PALÁDIO

O paládio (Pd) apresenta uma coloração branco-prateada e densidade de $12,02 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Boa parte do paládio no mundo vem de jazidas de minérios da Rússia, África do Sul, Estados Unidos e Canadá (SILVA & GUERRA, 2011). Devido sua configuração eletrônica ($1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6 d^{10} 4s^2 p^6 d^{10} 5s^0$), o Pd reduz facilmente, recebendo elétrons de outros átomos. A baixa energia da camada 5s é preferencialmente preenchida pela alta energia da camada 4d e essa propriedade eletrônica é responsável pelas interações químicas e metalúrgicas que o Pd exibe com outros elementos (AL-MUFACHI & REES & STEINBERGER-WILKENS, 2015).

O Pd possui a habilidade de dissociar o hidrogênio na forma molecular através de sua estrutura cristalina. Em sua forma metálica, absorve hidrogênio gasoso, onde a quantidade absorvida pode ser até de 600 vezes o seu volume, mantendo suas propriedades físicas e sua integridade estrutural tornando-o eficiente na separação de hidrogênio de mistura de gases (AL-MUFACHI & REES & STEINBERGER-WILKENS, 2015).

O Pd e suas ligas para membranas têm sido amplamente investigadas para a separação de hidrogênio devido sua permiseletividade e sua estabilidade térmica e química. Atualmente, o desenvolvimento de membranas altamente permiseletivas com Pd e suas ligas está focado em membranas com resistência mecânica adequada e na

redução da sua espessura. Para Chadwick *et al* (2015) o desenvolvimento de uma membrana com Pd depende de uma fina e altamente permiseletiva camada de Pd, a qual é determinada pela seleção de um substrato poroso com alta área superficial e baixa resistência a permeação.

3.3.1. Membranas compostas de alumina-Pd

Membranas revestidas com paládio estão em uso na produção de hidrogênio por décadas, e tem significativa importância na economia da indústria química (BOON *et al.*, 2015). Estas membranas apresentam grande capacidade de separar hidrogênio com alta pureza de misturas gasosas, pela atividade catalítica do átomo de paládio que combina com a permeabilidade seletiva do hidrogênio. Portanto é usualmente utilizada para produção de hidrogênio com alta pureza e para deslocar o equilíbrio da reação, removendo H₂ da mistura (GALLUCCI *et al.*, 2007; HOLT *et al.*, 2014). Ligas de paládio, ao invés de membranas revestidas apenas de paládio, são utilizadas em: processos onde a fase de transição $\alpha - \beta$ do hidreto de paládio pode comprometer a integridade da membrana (abaixo do ponto crítico, T_c= 293°C e P_c= 20 bar); para reduzir o ataque da superfície da membrana pelas diferentes espécies gasosas; e para aumentar ainda mais o fluxo de hidrogênio através da membrana (BOON *et al.*, 2015).

Gobina *et al.* (2016) apresentaram em seus estudos que o hidrogênio pode ser separado com membranas inorgânicas, derivadas da sílica, cerâmicas e ligas metálicas para altas temperaturas de separação. Paládio (Pd) e platina (Pt) e suas ligas são ideais para a produção de hidrogênio com alta pureza de misturas gasosas mesmo que estes metais sejam caros. As membranas a base de Pd são atrativas, porque membranas densas de Pd são altamente permeáveis ao hidrogênio e oferecem melhor estabilidade térmica e seletividade do que polímeros e membranas microporosas. O transporte de hidrogênio através de membranas densas de Pd segue o mecanismo solução-difusão onde somente hidrogênio é transportado, resultando em elevados valores de pureza (GOBINA *et al.*, 2016).

A separação de misturas gasosas é possível através da utilização de membranas porosas e membranas densas, apesar dos mecanismos de transporte serem diferentes. Nos PSM, o transporte de uma espécie através da membrana ocorre por efeito de uma força motriz. A força motriz, para separação de gases, é expressa em termos do

gradiente de potencial químico (concentração e/ou pressão). Neste caso, a separação de gases ocorre pela solubilidade e difusividade dos materiais pela membrana (BERNARDES, 2009).

Fick, em 1855, propôs uma equação de difusão em estado estacionário considerando como força motriz o gradiente de concentração, conforme Equação (1).

$$J_H = -D \cdot \frac{dC_H}{dz} \quad (1)$$

Sendo, J_H o fluxo de hidrogênio através da membrana, D , o coeficiente de difusão, C_H é a concentração de hidrogênio e dz é a espessura da camada de Pd da membrana onde a difusão é considerada e o sinal negativo indica que o fluxo se encontra na direção contrária ao gradiente de concentração (VENVIK *et al.*, 2015).

O mecanismo de solução-difusão define a permeabilidade (P) como o produto da difusividade (D), e da solubilidade (S), de acordo com a Equação 2.

$$P = D \cdot S \quad (2)$$

Os processos experimentais conhecidos até hoje, normalmente, determinam a permeabilidade, solubilidade e difusividade assumindo que o transporte de hidrogênio é governado pela difusão do H através do metal e que são fenômenos termicamente ativos. A permeabilidade pode ser calculada pela Equação 3.

$$P = \frac{V \cdot e}{t \cdot A \cdot \Delta P} \quad (3)$$

Sendo P é o coeficiente de permeabilidade (Barrer), V , o volume (mL), e , espessura da camada de Pd (cm), t , tempo (s), A , área da membrana (cm²), P , a diferença de pressão (cmHg).

A permeação de gases é baseada na sorção do permeante na membrana e pela dessorção do lado de menor pressão da membrana (DRIOLI *et al.*, 2009). A Figura 5 apresenta o mecanismo de sorção-dessorção em uma membrana usando paládio para a separação de hidrogênio.

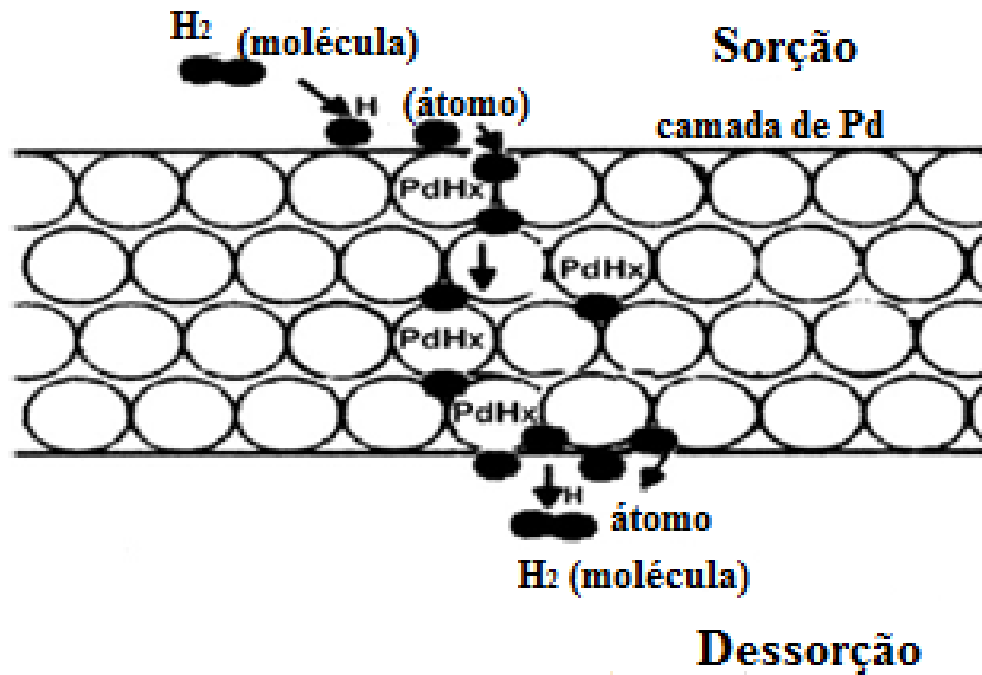


Figura 5. Representação esquemática do mecanismo de sorção/dessorção de H₂ em membranas cerâmicas revestidas de Pd (adaptado de DAVID & KOPAC, 2011).

A seletividade da membrana geralmente é expressa por um dos seguintes parâmetros: a retenção (R) ou o fator de separação (α). A retenção é calculada conforme Equação 4 e o fator de separação é calculado conforme Equação (5) (MULDER, 2003).

$$R = 1 - \frac{C_p}{C_f} \quad (4)$$

Sendo: C_p é a concentração de soluto no permeado e C_f concentração na alimentação. Quando $R=1$ há total retenção do soluto, sendo uma membrana ideal, logo quando $R=0$ soluto e solvente permearam livremente através da membrana (MULDER, 2003).

$$\alpha_{A/B} = \frac{y_A/y_B}{x_A/x_B} \quad (5)$$

Sendo: y_A e y_B as concentrações de A e B no permeado e x_A e x_B são as concentrações de A e B na alimentação.

Membranas inorgânicas densas para SG são preparadas como um filme fino poroso sobre um suporte. Geralmente esse suporte pode ser cerâmico ou metálico, o qual permite que moléculas específicas de um gás, permeiem por adsorção a membrana. O desempenho da membrana é diretamente proporcional à espessura do filme, pois quanto menor a espessura maior, é o fluxo do permeado através da membrana (DAVID & KOPAC, 2011).

A SG com membranas está relacionada ao transporte de um gás presente na corrente de alimentação através de uma membrana semipermeável. Membranas, porosas ou densas podem ser utilizadas para separar vapor e misturas gasosas dependendo do tamanho e da forma molecular dos seus constituintes (NOBLE & STERN, 1995). Uma das técnicas de deposição química em membranas inorgânicas utiliza-se do método sol-gel e do *electroless plating*.

3.4. SOL-GEL

O método sol-gel consiste em duas fases distintas: a fase sol e a gel. O termo sol consiste na dispersão de partículas coloidais de 1 a 100 nm estáveis em um fluido, enquanto o termo gel é definido pela estrutura rígida que é formada na interação dessas partículas, resultando em uma espécie de gel coloidal que limita e imobiliza a fase líquida. Este método é um processo químico que faz a síntese de uma suspensão coloidal de partículas sólidas em um líquido e, posteriormente, a formação de um material de fase dupla de um sólido impregnado com um solvente (gel úmido). Este gel consiste em uma rede sólida recoberta com uma fase de dimensões coloidais, podendo ser líquida ou gasosa, que se conecta com esta rede tridimensional. Quando o solvente é dissociado, através de secagem à pressão e temperatura ambiente, o gel úmido se transforma em um xerogel. Se a dissociação do solvente ocorrer acima da pressão e temperaturas críticas, o gel converte para um aerogel (MORAIS, 2002).

Se o material consiste em um metal ou um elemento metaloide, passam por duas reações químicas na preparação do sol: hidrólise e condensação ou polimerização, utilizando um ácido ou uma base como catalisador da reação, formando pequenas partículas sólidas denominadas “cluster” dentro de uma solução (orgânica ou solvente aquoso). Por formar partículas muito pequenas, na faixa de 1 a 1000 nm, as forças de interação gravitacionais são desprezíveis, fazendo com que as interações sejam

dominadas por forças de curto intervalo, como as atrações de Van der Waals (BRINKER & SCHERER, 1990).

O método sol-gel segue uma série de estágios intermediários entre a transformação de sol para gel, chamada de gelificação, na qual a solução de alcóxido do metal, no caso Al_2O_3 , sofre processos para a gelificação das moléculas formando uma espécie de gel úmido. Em seguida, passa pelo processo de evaporação para a formação do xerogel, que conseqüentemente formará uma camada densa de revestimento, como mostrado na Figura 6. Método sol-gel e seus produtos (FERREIRA, 2009).

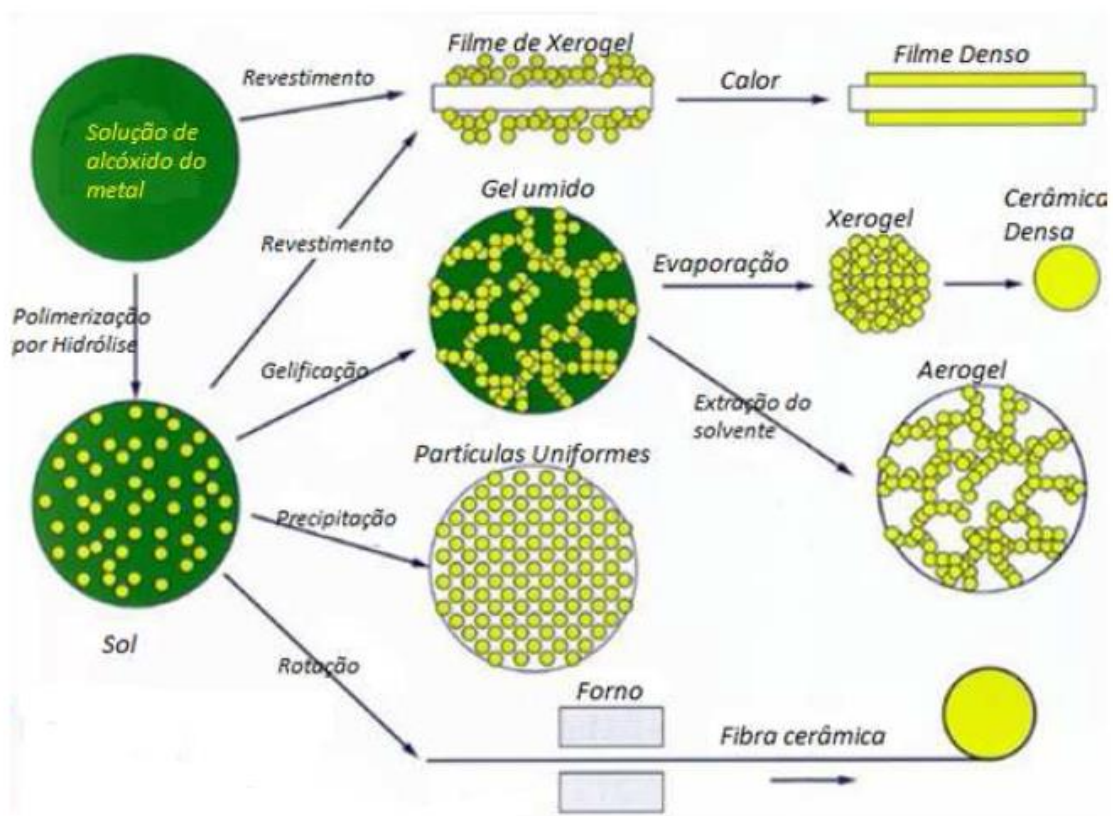


Figura 6. Método sol-gel e seus produtos

O método de sol-gel é feito em solução, em temperaturas mais baixas formando uma camada homogênea, tornado estável o material e possibilitando a deposição posterior de camadas metálicas. Neste método aplica-se uma fina camada em materiais porosos, fazendo com que as partículas superiores fiquem uniformes, sendo que este método pode ser facilmente adaptável para a formação das mais diversas camadas finas e filmes. Desta forma, agrega-se ao material uma alta resistência mecânica e estabilidade química (JULBE et al., 1993; HIRATSUKA, SANTILLI & PULCINELLI, 1995). A combinação do processo de sol-gel, que proporciona ao material a formação

de camadas finas e porosas sobre uma estrutura porosa, seguida do método de *electroless plating* faz com que a membrana composta fique com uma camada fina e contínua, sem defeitos, com a superfície do suporte lisa, para a realização de processos de separação de gases.

3.5. ELECTROLESS PLATING

O método *Electroless plating* atualmente é o mais utilizado para deposição de paládio em membranas de alumina (SARI *et al.*, 2010; COMITE *et al.*, 2014; CHADWICK *et al.*, 2015). Este método normalmente é utilizado por apresentar baixo custo, ser simples de aplicar, por garantir uniformidade de deposição em peças de formato complexo e pode ser utilizado em superfícies condutoras ou não-condutoras (CHENG & YEUNG, 2001; SARI *et al.*, 2010; RYI *et al.*, 2014; BENGUERBA, *et al.*, 2015; CHADWICK *et al.*, 2015).

Segundo Ryi *et al.* (2014), membranas produzidas utilizando o método *electroless plating* apresentam maior permeabilidade em comparação com outros métodos, como deposição de vapor químico e por pulverização. O método *electroless plating* quando preparado a temperatura ambiente, possui alta seletividade e estabilidade, além de garantir simplicidade ao método (RYI *et al.*, 2014).

A técnica deste método consiste de cinco etapas: (i) limpeza do suporte, (ii) sensibilização, (iii) ativação, (iv) deposição metálica e (v) secagem. Na etapa (ii) de sensibilização é realizada a redução de íons complexos de metais em solução com a adição de um agente redutor sem a aplicação de forças elétricas externas, mas usando o metal formado como catalisador. Este mecanismo envolve a redução de complexos de sais metálicos na superfície da membrana para que então a ativação inicie a reação, pois o metal depositado na superfície age como um catalisador para a reação (YUN & OYAMA, 2011). Geralmente a etapa (iii) da ativação é realizada pela imersão do suporte em uma solução ácida de cloreto de estanho II (SnCl_2) e cloreto de paládio II (PdCl_2) (COMITE *et al.*, 2014).

Para iniciar o processo (iv) de deposição metálica o suporte deve passar pela etapa (i) de limpeza para remoção de qualquer possível contaminante, garantindo uma superfície uniforme e livre de defeitos. Podem ser utilizados diversos solventes, desde

que estes não alterem as características do suporte (DAVID & KOPAC, 2011; SARI *et al.*, 2013).

4 METODOLOGIA

Neste capítulo são apresentados os materiais e os procedimentos utilizados para preparação e análise das membranas cerâmicas tubulares de α -alumina revestidas de paládio para separação de gases preparadas pelos métodos sol-gel e *electroless plating*.

4.1. MATERIAIS

Os suportes comerciais de α -alumina sinterizados a 1600°C foram fornecidos pela Tecnicer Celebra (Brasil), São Carlos-SP.

Os gases CO₂, CH₄ e H₂ utilizados para ensaios de permeação foram fornecidos pela Air Products com pureza de 99,99%.

Os reagentes utilizados na limpeza e nos processos de fixação do paládio nas membranas, estão descritos nas Tabelas 1 a 3 respectivamente.

Tabela 1. Reagentes utilizados no processo de limpeza do suporte.

Reagente	Grau de Pureza (%)	Marca
Hidróxido de Sódio Micropérolas p.a. (NaOH)	99	Vetec
Álcool isopropílico p.a. (C ₃ H ₈ O)	99	Vetec
Água deionizada	-	LQUI

Tabela 2. Reagentes utilizados no método sol-gel.

Reagente	Grau de Pureza (%)	Marca
Nitrato de Alumínio Nonohidratado (Al(NO ₃)·9H ₂ O)	98	Merck
Ácido Nítrico (HNO ₃)	65	Merck
Álcool polivinílico P.S. – PVA (C ₂ H ₄ O)	89,5	Vetec

Tabela 3. Reagentes utilizados no método *electroless plating*.

Reagente	Grau de Pureza (%)	Marca
Cloreto de Estanho II P.A. ($\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)	98	Cinética
Ácido Clorídrico (HCl)	37 – 38	Merck
Cloreto de Paládio II (PdCl_2)	60	Vetec
Hidróxido de Amônio P.A. (NH_4OH)	24 – 26	Vetec
<i>Titriplex II P.A. (Ethylenedinitrilotetra-acetic acid - EDTA)</i>	-	Merck
Hipofosfito de sódio Monohidratado ($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)	98	Vetec

4.2. MÉTODOS

A preparação das membranas seguiu a metodologia usada por Bisoto (2014) com adaptações aos métodos de Sari *et al* (2010) e David & Kopac (2011) para o método sol-gel e *electroless plating*, respectivamente. A deposição da camada de paládio ocorreu na superfície externa do suporte cerâmico. A Figura 7 apresenta um fluxograma das etapas utilizadas para a preparação dos suportes cerâmicos com Pd.

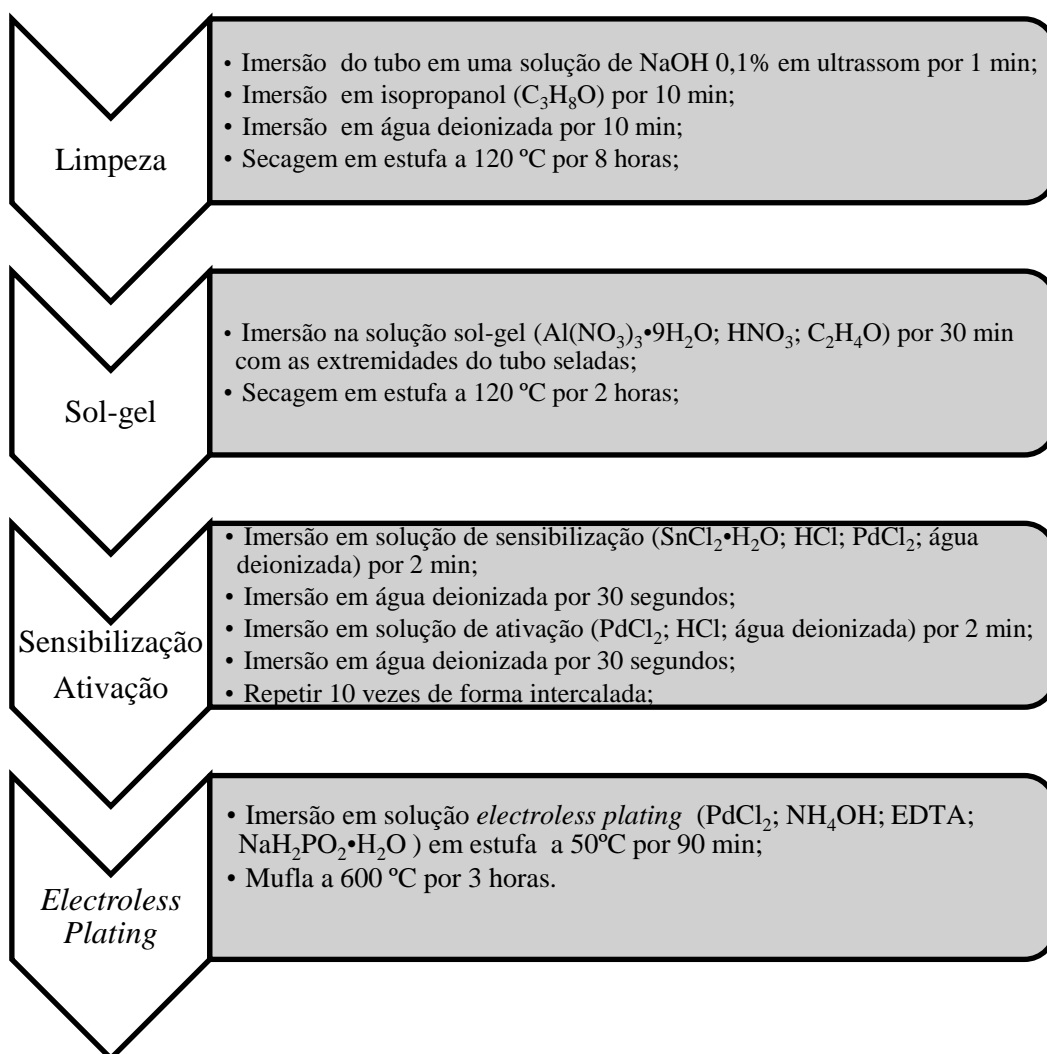


Figura 7. Fluxograma da metodologia utilizada por Bisoto (2014) para preparação de membranas cerâmicas com camada de Pd.

A Figura 8 mostra o suporte cerâmico e a membrana preparada com uma camada de paládio (MPd1).

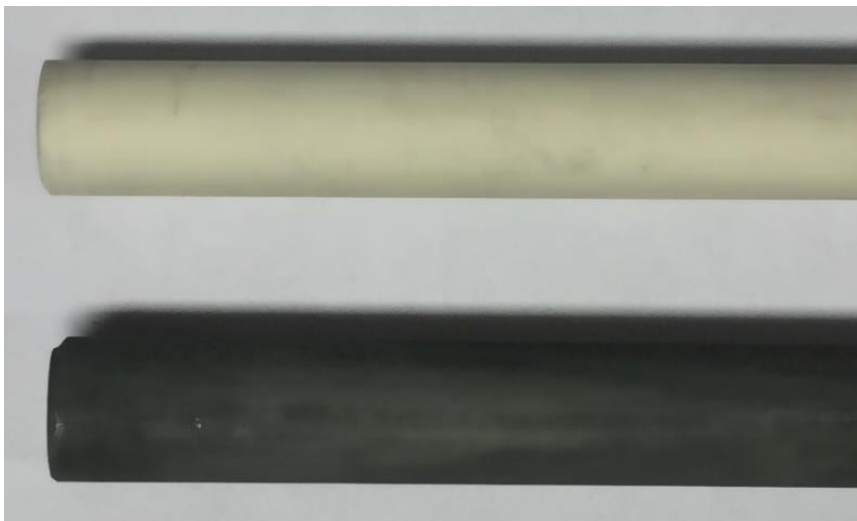


Figura 8. Suporte cerâmico e membrana cerâmica alumina-Pd utilizados.

4.3. CARACTERIZAÇÃO DO SUPORTE E DAS MEMBRANAS

4.3.1. Porosimetria por intrusão de mercúrio

A determinação do tamanho dos poros do suporte cerâmico foi realizada de acordo com a norma ASTM D4284-12 (ASTM, 2012), no Instituto de Materiais Cerâmicos (IMC) da Universidade de Caxias do Sul (UCS), localizado em Bom Princípio-RS.

4.3.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para análise da morfologia de topo, da seção transversal e medida da espessura das camadas de Pd depositas nos suportes cerâmicos por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), as amostras foram imersas em acetona durante 5 minutos em banho de ultrassom. Em seguida, foram transferidas para estufa a 120°C por 2 h. Após a preparação inicial das amostras para remoção de impurezas e contaminantes, as mesmas foram fixadas com fita de carbono em suporte (*stubs*), e metalizadas com uma fina camada de ouro (*sputtering*), com tempo de exposição de 2 min. A análise foi realizada no microscópio eletrônico da marca Shimadzu, modelo SSX-550 Super-Scan, no Laboratório de Caracterização de Materiais (LCMIC) da Universidade de Caxias do Sul (UCS).

4.3.3. Difração de Raios X

O ensaio de difração de raios X (DRX) foi realizado em um difratômetro de raios X da marca LAB X, modelo XRD 6000 Shimadzu, no Laboratório de Caracterização de Materiais (LCMIC) da Universidade de Caxias do Sul (UCS), com radiação $\text{CuK}\alpha$ com comprimento de onda de $1,54\text{\AA}$. As amostras foram analisadas numa faixa 2θ de 10° a 100° com um aumento de $0,05^\circ/\text{min}$.

4.3.4. Permeabilidade e seletividade

Para os ensaios de permeação de gases foram utilizados os gases CO_2 , CH_4 e H_2 , com 99,99% de pureza, em sistema de gases acoplados a uma célula para sustentação da membrana no Laboratório de Pesquisa em Química dos Materiais (LPQM) da Universidade de Caxias do Sul (UCS). A pressão de entrada foi controlada por meio de manômetro. Na saída do gás não permeado utiliza-se um rotâmetro para controle de vazão e na saída do gás permeado um gasômetro para medir o volume permeado.

Foram testadas permeabilidade e seletividade para o suporte cerâmico (MPd0) e para as membranas com deposições de uma (MPd1) e duas camadas de Pd (MPd2), através do sistema representado na Figura 9.

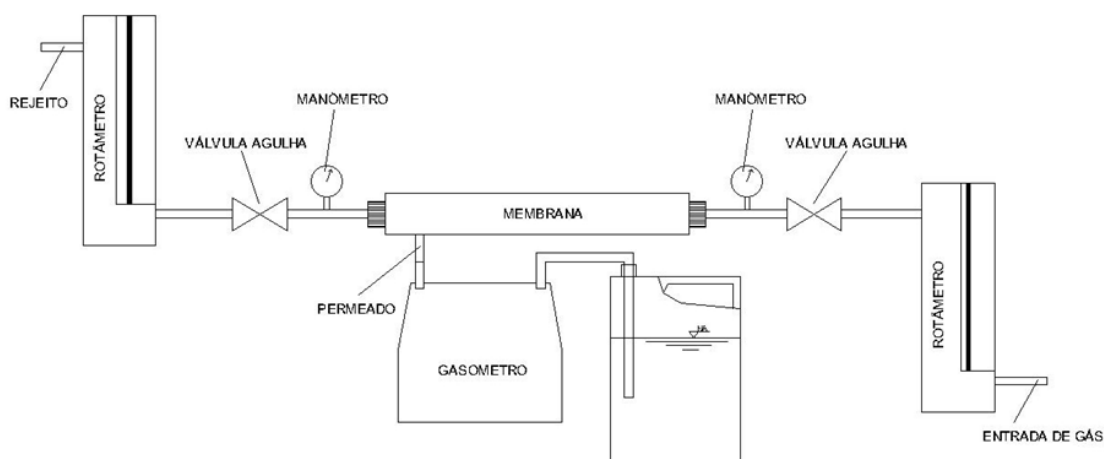


Figura 9. Sistema de permeação de gases.

A partir dos resultados de permeação de gases foi determinado valores para permeabilidade e seletividade. A seletividade das membranas, $\alpha_{A/B}$ (razão da permeabilidade dos gases simples) foi calculada pela permeação do gás puro conforme a equação (6).

$$\alpha_{A/B} = \frac{P_A}{P_B} \quad (6)$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste tópico são apresentados os resultados obtidos e discussões relacionadas para o suporte cerâmico de α -alumina e para as membranas de Pd preparadas.

5.1. CARACTERIZAÇÃO DO SUPORTE CERÂMICO

5.1.1. Espectroscopia por dispersão de energia (EDS)

A caracterização do suporte cerâmico realizada por Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS) mostra que a composição química do suporte cerâmico de alumina (Al_2O_3), que é obtido a partir da bauxita, é constituído por Al_2O_3 , óxido de ferro III (Fe_2O_3), e dióxido de silício (SiO_2). Os quais são os principais elementos encontrados na análise como pode ser observado na Figura 10 e Figura 11, pela cor amarelo emitido pelo Al. Os demais elementos como carbono (C), cálcio (Ca), magnésio (Mg) e sódio (Na), podem ocorrer devido a contaminantes como a magnesita e em função do processo de purificação (processo Bayer). A presença de ouro (Au) é devido à deposição desse metal sobre a amostra para realização da análise (PATNAIK, 2002).

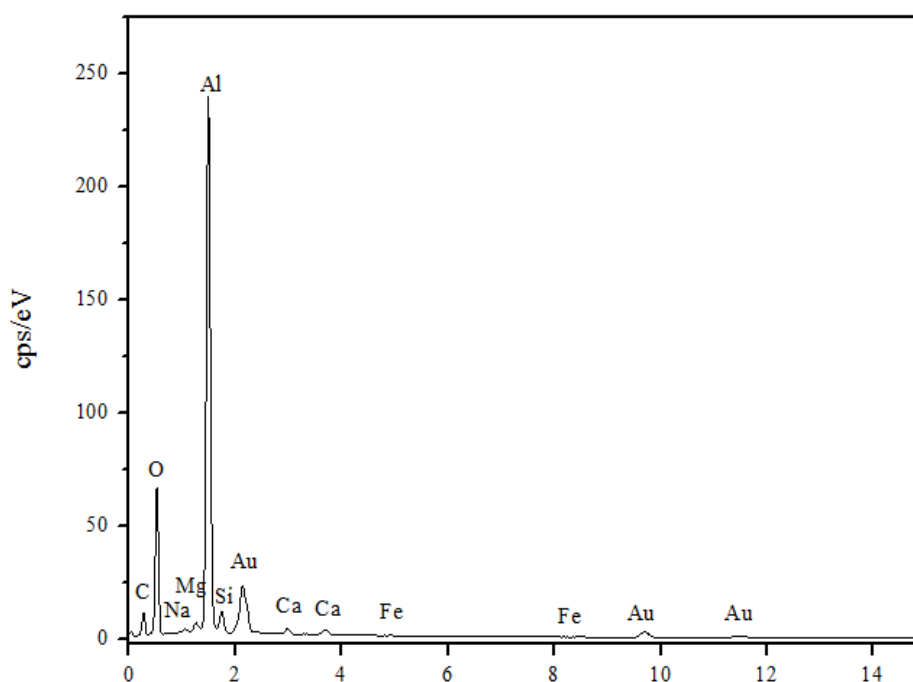


Figura 10. Análise da composição química do suporte cerâmico sem a deposição de paládio realizada por EDS.

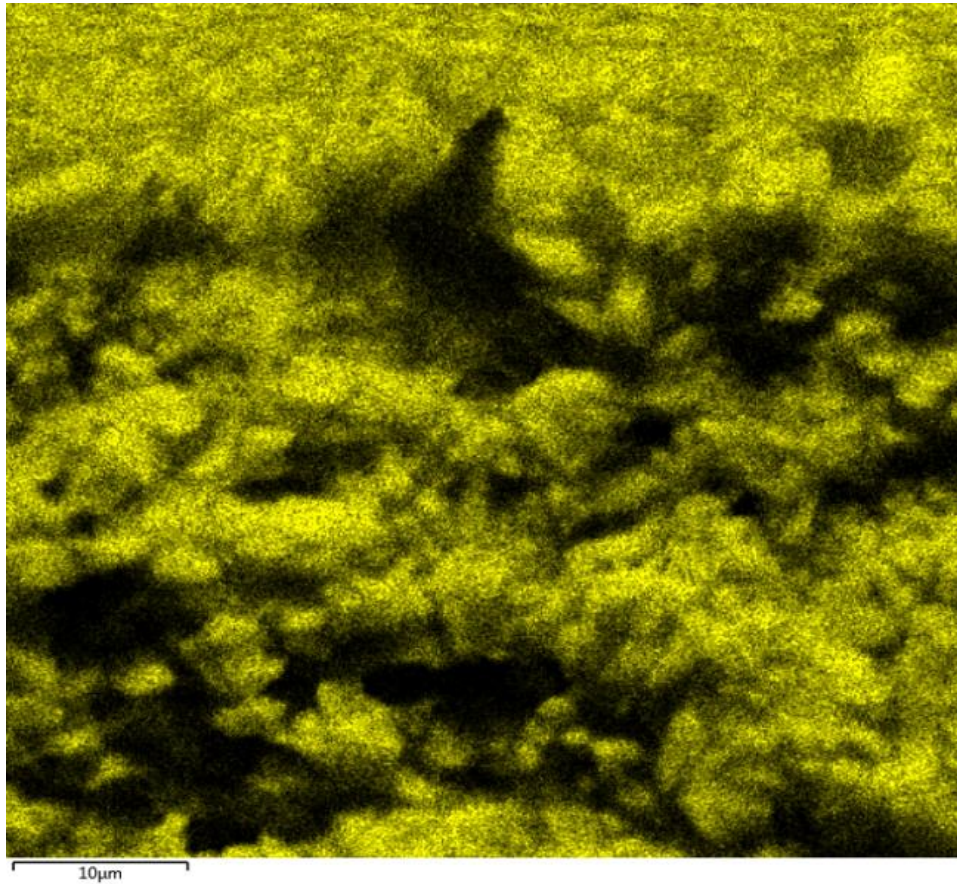


Figura 11. EDS do suporte cerâmico evidenciando a presença do Al (amarelo).

5.1.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A caracterização realizada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da superfície do suporte cerâmico (magnificação de 1.000 e 10.000 vezes) mostra que método sol-gel conferiu uma camada bem distribuída sobre o suporte (Figura 12), que segundo Bisoto (2014), afeta diretamente a uniformidade da camada de paládio a ser depositada. Quanto mais lisa e menos imperfeições existirem na camada superior do suporte, mais uniforme será a deposição de paládio, promovendo a eficiência da membrana, conforme pode ser comprovado com a Figura 13.

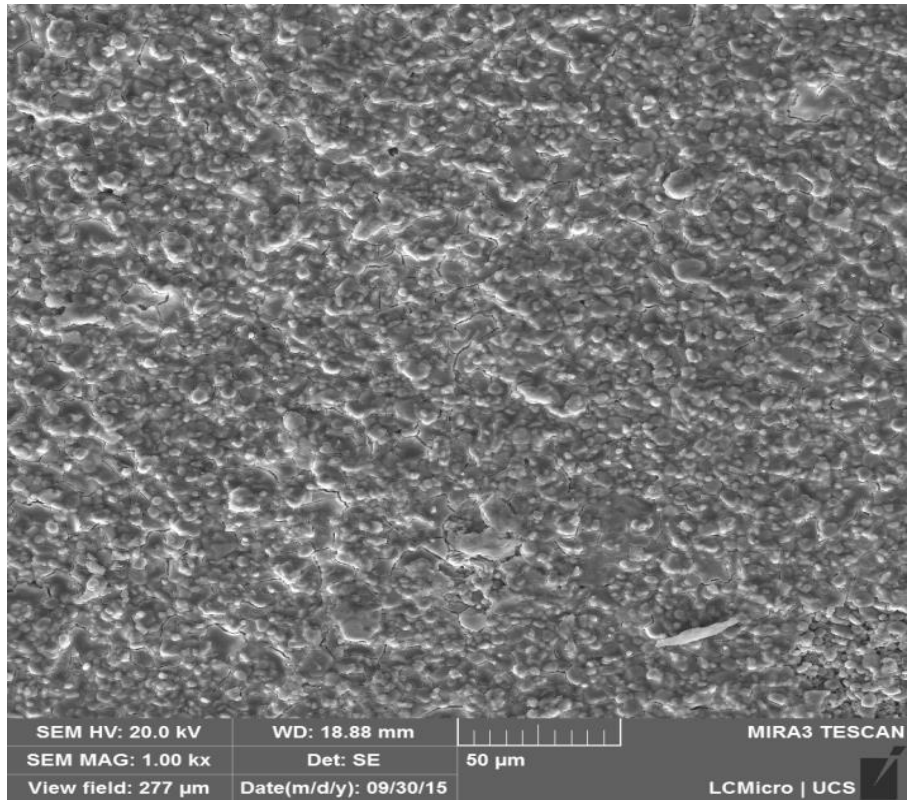


Figura 12. Micrografia da superfície do suporte cerâmico submetido ao método sol-gel (1000x).

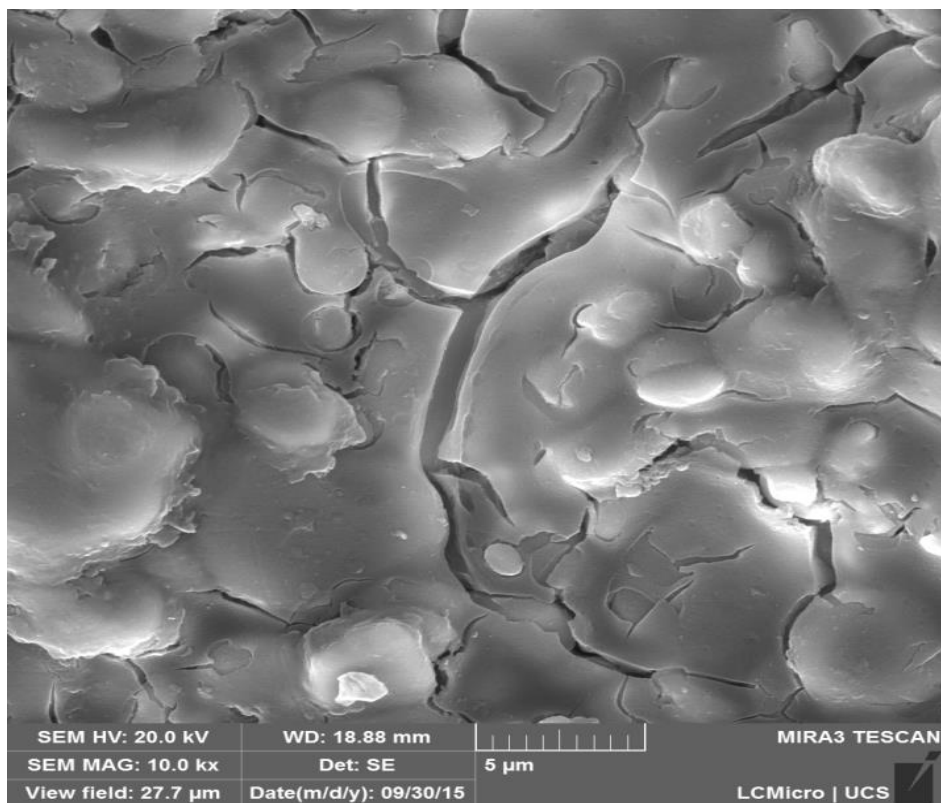


Figura 13. Micrografia da superfície do suporte cerâmico submetido ao método sol-gel (10.000x).

Kitiwan & Atong (2010) obtiveram resultados semelhantes ao encontrado neste trabalho para os suportes cerâmicos, ao qual o método sol-gel confere uma camada bem distribuída por formar uma fina camada em materiais porosos, fornecendo uniformidade às partículas a serem depositadas.

5.1.3. Difração de raios X

A Figura 14 mostra os resultados da difração de raios X. No difratograma do suporte cerâmico foram observados picos típicos da alumina α , indicando uma estrutura cristalina de acordo com *INTERNATIONAL CENTRE OF DIFFRACTION DATA* (2003), carta cristalográfica *ICSD* nº 10425.

Em relação a estrutura cristalina da α -alumina, a mesma apresenta picos característicos $2\theta=25; 35; 37; 43; 53; 57; 66; 68$ e 76° .

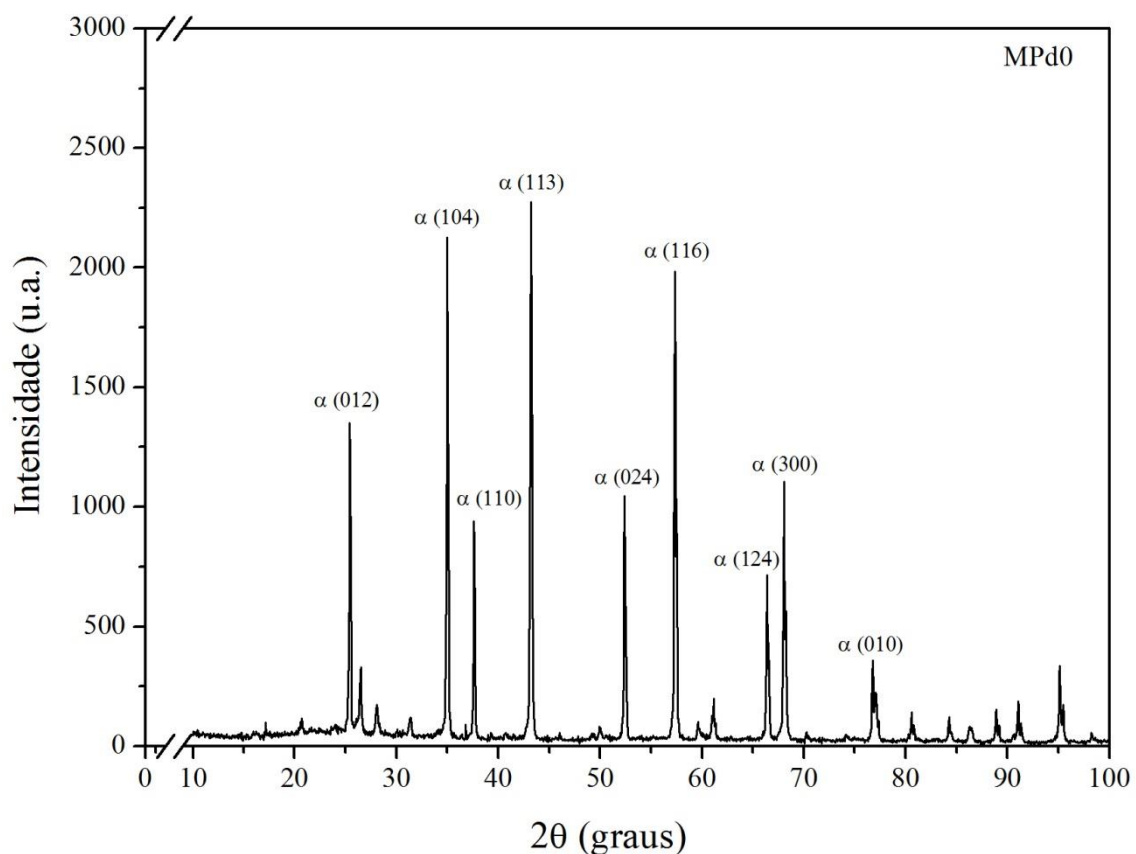


Figura 14. Difratograma do suporte cerâmico de α -alumina.

5.1.4. Porosimetria por intrusão de mercúrio

O diâmetro médio de poro encontrado para o suporte cerâmico α -alumina (MPd0) submetido a tratamento térmico a 1600°C, foi de 0,0284 μm . Bisoto (2014) observou em seu trabalho, diâmetro de poro médio de 0,64 μm , para o suporte cerâmico de α -alumina submetido ao tratamento térmico de 1450°C. Como as partículas estão em contato umas com as outras, com o aumento da temperatura ocorre o coalescimento e formação de uma junção entre elas descrita como “pescoço”, como está ilustrado na Figura 15. Posteriormente ocorre a redução da porosidade e a densificação, com o crescimento dos grãos (RICHERSON, 1992). Esse comportamento que ocorre durante a sinterização justifica o diâmetro de poro encontrado nesse trabalho com volume médio de Mercúrio (Hg) intrudado de 0.0081 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$.

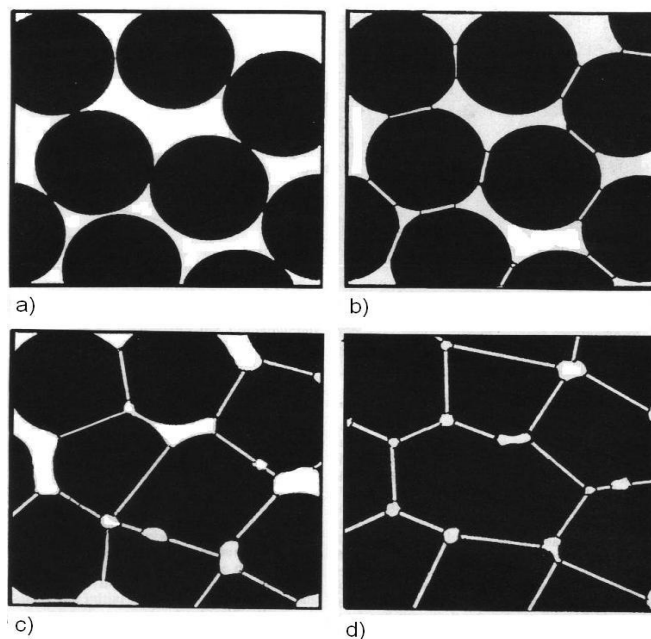


Figura 15. Processo de sinterização em fase sólida: a) partículas empacotadas, b) início da união dos grãos, c) coalescimento das partículas e d) redução da porosidade e formação do contorno de grão (MUTSUDDY & FORD, 1995).

5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS DE PALÁDIO (Pd)

5.2.1 Espectroscopia por dispersão de energia (EDS)

A análise da composição química da membrana com uma camada de Pd (MPd1) pode ser vista na Figura 16, na qual pode ser observado que o recobrimento do suporte cerâmico com Pd por *electroless plating* reduziu a intensidade do sinal dos elementos do suporte cerâmico, principalmente do alumínio (Al) e do oxigênio (O). Porém, não interferiu na intensidade do sinal do carbono (C), o qual se manteve antes e após a deposição com Pd. Acredita-se que isso tenha ocorrido devido à presença de carbono na solução de PVA utilizada no método sol-gel.

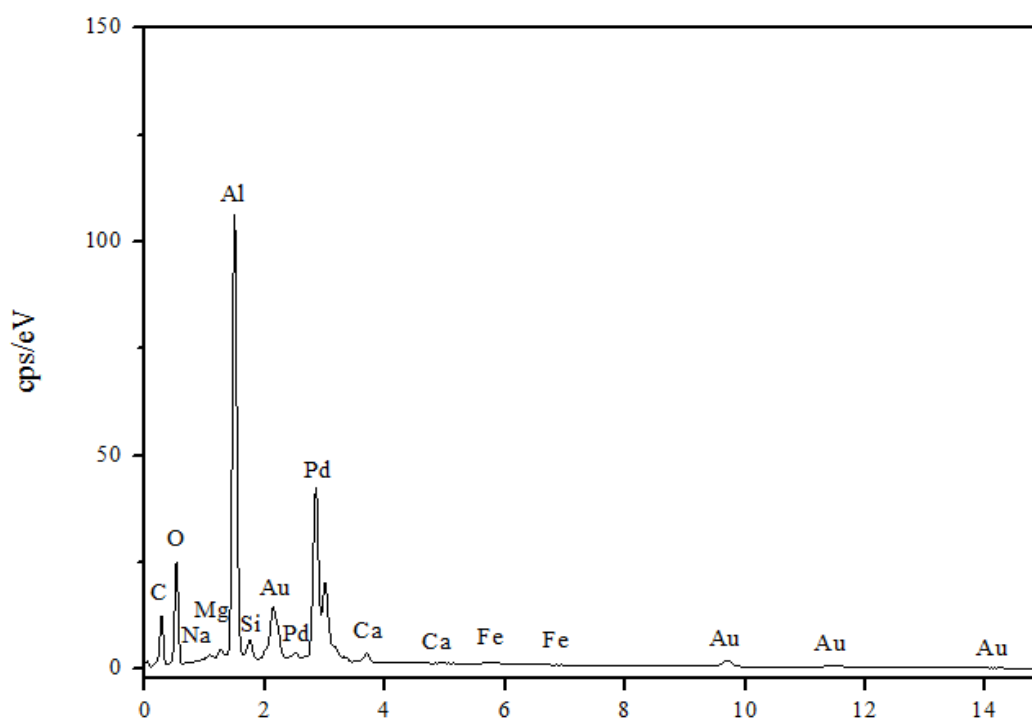


Figura 16. Análise da composição química da membrana com uma camada de paládio.

A espessura da camada de paládio foi determinada pela análise de EDS da membrana com uma camada (MPd1) e com duas camadas (MPd2) de paládio. Para as amostras com deposição de Pd foi utilizado o software *ImageJ*, com qual foi possível estabelecer uma escala e medir aproximadamente a espessura da camada de Pd. Para MPd1, Figura 17(a) obteve-se uma camada depositada de Pd de aproximadamente 0,8 μm (azul). Para a membrana com 2 camadas de Pd (MPd2), Figura 17(b), obteve-se

uma camada depositada de Pd de aproximadamente 1,3 μm . David & Kopac (2011) obtiveram em seu trabalho, camadas depositadas de Pd entre 2 a 5 μm .

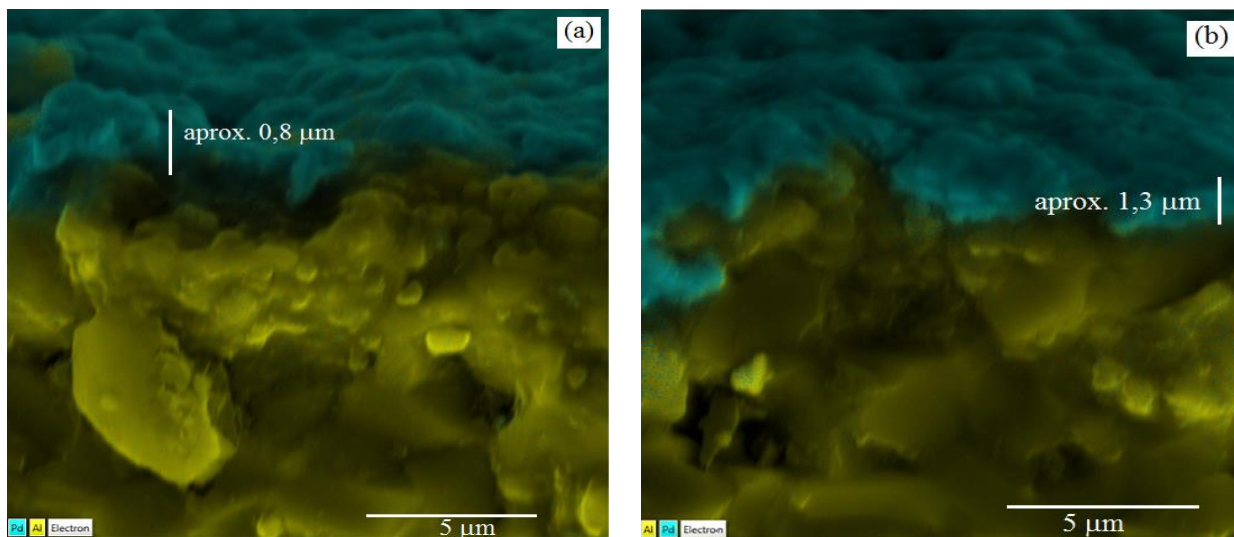


Figura 17. Micrografia da secção transversal de: (a) membrana com 1 camada de Pd (MPd1) e (b) com 2 camadas de Pd (MPd2).

5.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A **Figura 18** mostra a superfície da membrana MPd1, na qual se observa uma deposição uniforme ao longo da membrana, sem a presença de grandes vazios na sua estrutura. Na **Figura 19** é apresentada a superfície da membrana MPd2, esta membrana já não se mostra uniforme em sua superfície, sendo suscetível a trincos que podem comprometer a eficiência da membrana.

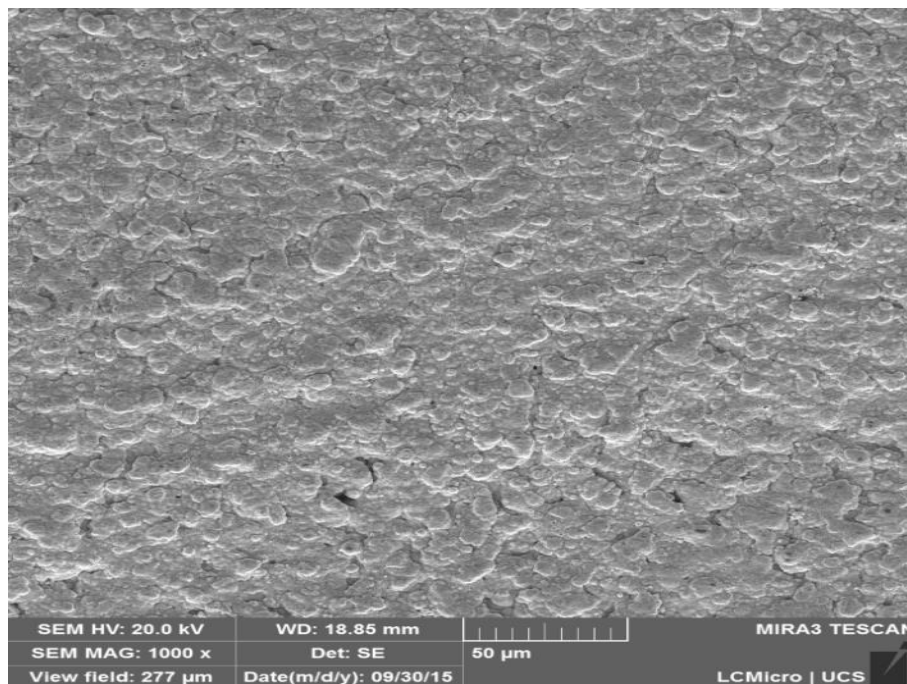


Figura 18. Micrografia da superfície do suporte cerâmico com uma deposição de Pd (MPd1) (1000x).

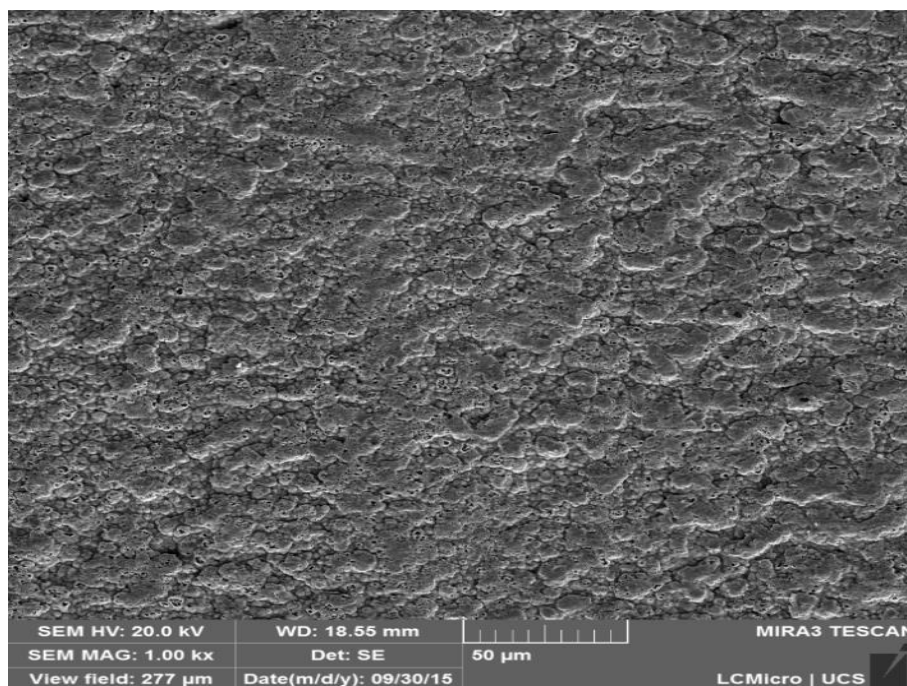


Figura 19. Micrografia da superfície do suporte cerâmico com duas deposições de Pd (MPd2) (1000x).

Na micrografia da MPd1, realizada a 10 kx de magnificação, Figura 20, a quantidade e o tamanho de vazios diminuem consideravelmente em relação ao suporte cerâmico.

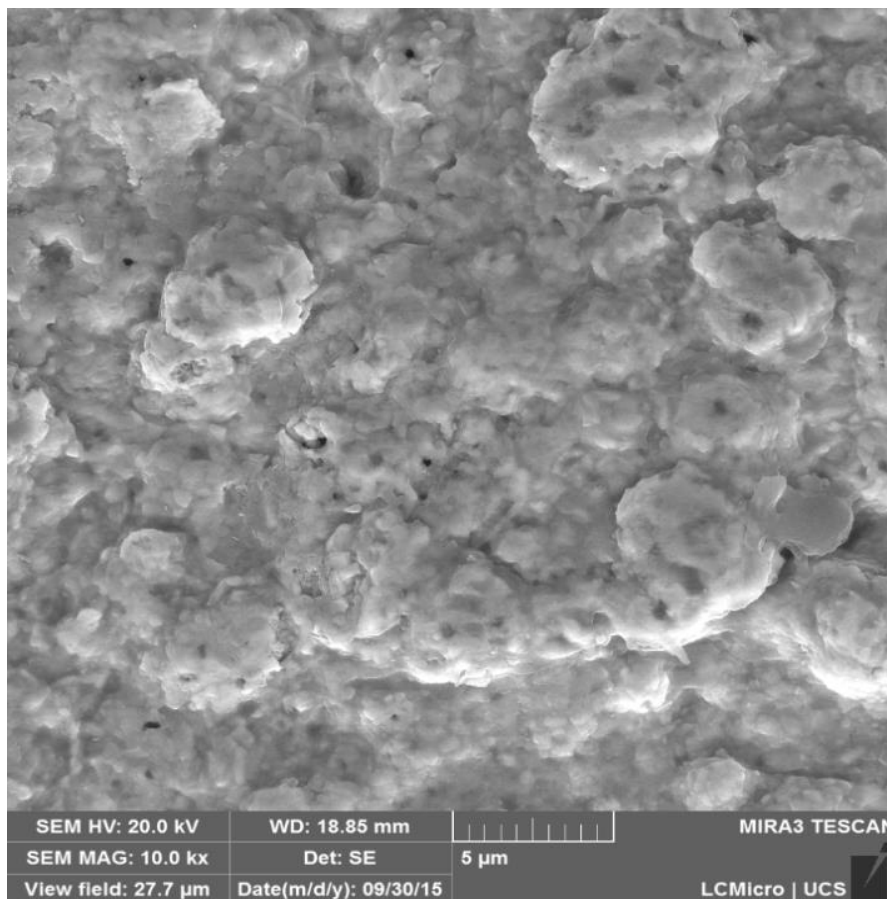


Figura 20. Micrografia da superfície da membrana com uma camada de Pd (MPd1) (10.000x).

No entanto, após ocorrer a deposição da segunda camada de Pd, Figura 21, aumentaram a quantidade e o tamanho dos vazios, reduzindo a uniformidade da estrutura. Segundo Wu *et. al.* (2010) a cada deposição de Pd, aumenta o número de vazios, que são recobertos por uma nova camada. Porém, de acordo com Bisoto (2014), o aumento da espessura da camada de Pd, resulta em menor permeabilidade aos gases testados e elevado custo devido à maior quantidade do metal.

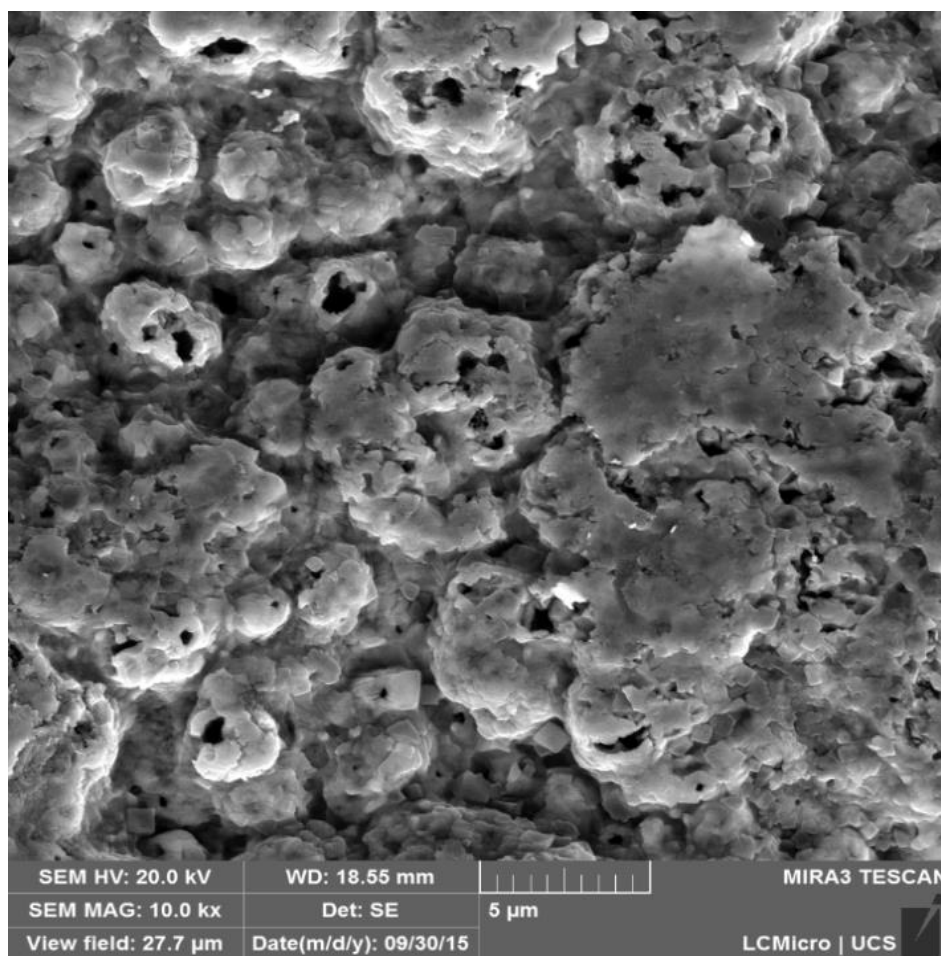


Figura 21. Micrografia da superfície da membrana com duas camadas de Pd a 10.000x.

5.2.3 Porosimetria por intrusão de mercúrio

A Tabela 4 mostra os diâmetros médios de poros e os volumes médios intrudados de Hg para as membranas MPd1, MPd2 e para o suporte cerâmico de α -alumina (MPd0).

Tabela 4 - Diâmetro de poro e volume intrudado de Hg no suporte cerâmico de α -alumina (MPd0) e para as membranas MPd1 e MPd2.

Amostras	Diâmetro Médio de Poro (μm)	Volume de Hg Intrudado ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
MPd0	0,0284	0,0081
MPd1	0,0144	0,0030
MPd2	0,0580	0,0165

Conforme a Tabela 4, a membrana MPd1 apresentou um diâmetro de poro médio de 0,0144 μm e volume médio de Hg intrudado de 0,0030 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, ou seja, uma redução de 50,7% no diâmetro médio de poro e de 37% no volume de Hg intrudado em relação ao MPd0. Essa redução era esperada, uma vez que, a deposição da camada de Pd sobre o suporte uniformizou a superfície, como pode ser observado na Figura 20.

Conforme a Micrografia da MPd2 (Figura 21), observam-se diversos tamanhos de poros, e o diâmetro médio de poro foi de 0,0580 μm com volume médio de Hg intrudado de 0,0165 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, o dobro do valor encontrado para o MPd0 e quatro vezes mais em relação a MPd1. Esse comportamento é esperado uma vez que, a segunda deposição de Pd, cobre os poros da primeira deposição e, devido ao acúmulo de Pd sobre a superfície do suporte, favorece o aumento do número de vazios, que serão recobertos por uma nova camada, e assim, sucessivamente, conforme com Wu et. al. (2010), uma vez que a análise determina os valores somente para última camada depositada.

5.3. TESTES DE PERMEAÇÃO DE GASES

As membranas foram caracterizadas quanto ao fluxo de gases a partir do fluxo permeado. O suporte cerâmico sem deposição de Pd (MPd0), bem como as membranas preparadas para os ensaios, foram submetidos à permeação do gás de interesse (H_2) durante 15 min para garantir uma afinidade (equilíbrio) e um empacotamento da estrutura da membrana. As Figura 22, 23 e 24 apresentam os resultados de permeabilidade por meio da variação da pressão de alimentação para os gases H_2 , CH_4 e CO_2 . A permeabilidade dos gases foi calculada a partir da Equação (3).

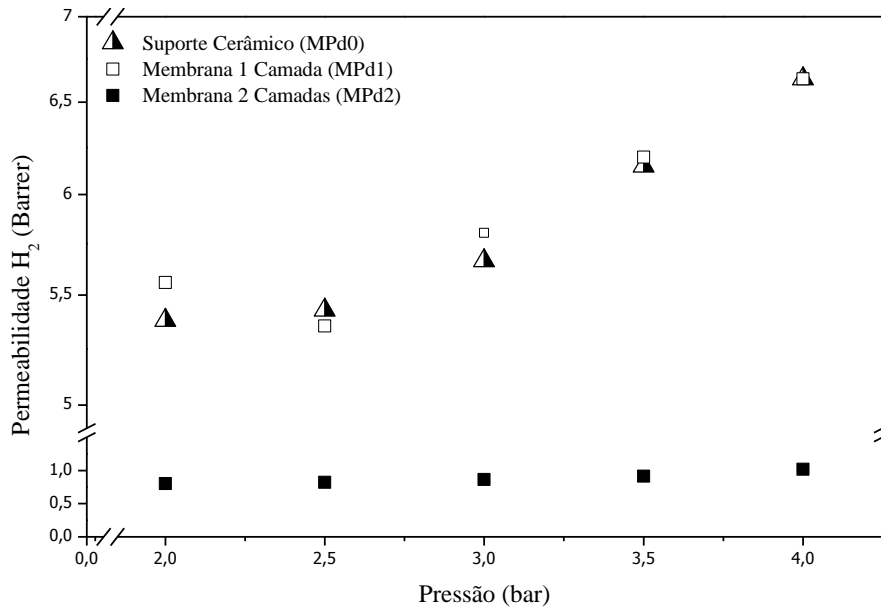


Figura 22. Permeabilidade do gás H₂ em função da pressão de alimentação para o suporte cerâmico (MPd0) e membranas MPd1 e MPd2.

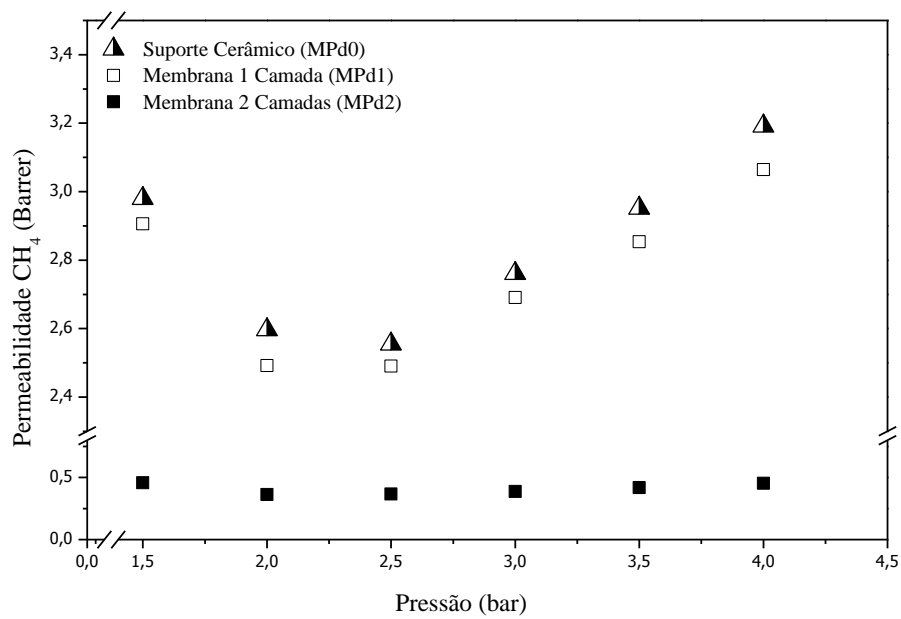


Figura 23. Permeabilidade do gás CH₄ em função da pressão de alimentação para o suporte cerâmico (MPd0) e membranas MPd1 e MPd2.

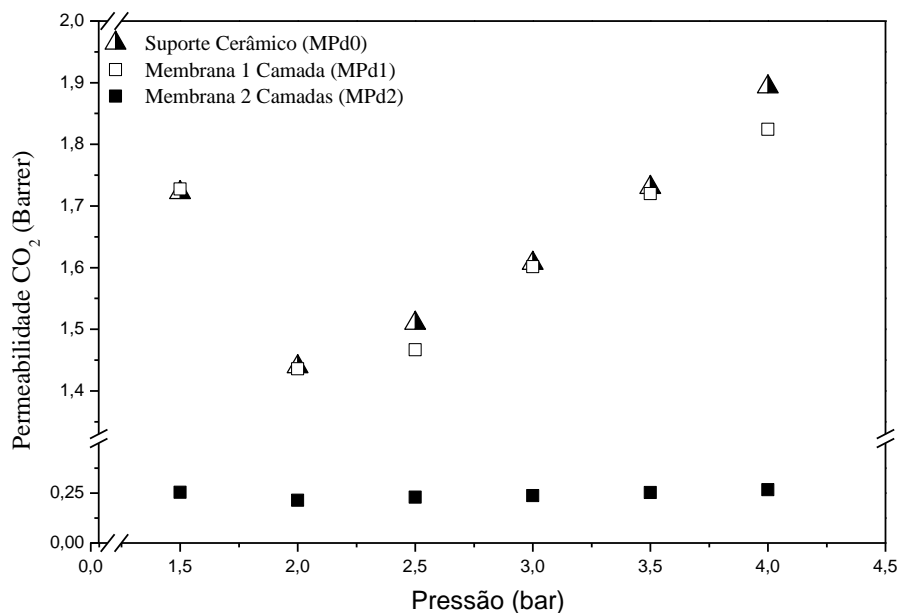


Figura 24. Permeabilidade do gás CO₂ em função da pressão de alimentação para o suporte cerâmico (MPd0) e membranas MPd1 e MPd2.

Os ensaios de permeação mostram a seletividade que a camada de paládio confere à membrana para o gás hidrogênio, visto que para todas as condições ensaiadas houve maior permeação ao gás hidrogênio do que aos demais gases estudados. Observa-se também que, com o aumento da pressão de entrada do gás no sistema de permeação, aumenta a permeabilidade do gás ensaiado, porém, a permeabilidade diminui com o aumento no número de camadas depositadas de Pd.

Os valores de permeabilidade podem estar relacionados à diferença do diâmetro cinético entre as moléculas dos gases testados. Moléculas menores difundem-se mais facilmente na estrutura cristalina do Pd e também na estrutura porosa do suporte, o qual é corroborado pelo diâmetro cinético das moléculas de 0,289 nm para H₂, 0,33 nm para CO₂, e 0,38 nm para CH₄ (NASCIMENTO, 2010).

O aumento do fluxo permeado de H₂ em relação aos demais gases analisados está também relacionado à afinidade que o Pd possui ao H₂. Segundo Al-Mufachi & Rees & Steinberger-Wilkens (2015) o hidrogênio é dissociado pelo Pd através de sua estrutura cristalina, quando em sua forma metálica, absorve H₂ gasoso, onde a quantidade absorvida pode ser até de 600 vezes o seu volume mantendo suas propriedades físicas e sua integridade estrutural tornando-o eficiente na separação de hidrogênio de mistura de gases.

Segundo David & Kopac (2011), o desempenho da membrana é proporcional à espessura da camada, quanto mais fina a espessura da camada, maior é o fluxo de gás obtido, pois formam filmes mais densos e melhoram a seletividade, ao contrário de camadas com maiores espessuras, que diminuem a eficiência do transporte seletivo, corroborando com o resultado encontrado nesse trabalho para MPd1 em relação a MPd2.

Athayde *et al.* (1994) utilizaram filmes de Pd/Ag suportado em polidimetilsiloxano e obtiveram resultados semelhantes aos encontrados nesse trabalho. O fluxo permeado do suporte e da membrana com uma camada ficou muito próximo e com duas camadas diminuiu significativamente, tanto para o gás H₂ quanto para o CH₄ e CO₂, que foram os gases utilizados no trabalho.

Os valores obtidos para os coeficientes angulares da reta a partir dos resultados de permeabilidade (Figura 22, 23 e 24) estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – Coeficiente angular da reta para os gases H₂, CH₄ e CO₂.

Amostra	H ₂	CH ₄	CO ₂
MPd0	410,83	172,22	105,18
MPd1	375,39	166,13	101,79
MPd2	50,46	23,74	14,58

A seletividade aparente, ou intrínseca, foi calculada a partir dos testes realizados, porém a real seletividade apenas pode ser comprovada através de testes com mistura de gases de composições conhecidas. A Tabela 6 apresenta os valores de seletividade aparente obtidos, para cada amostra, de acordo com o gás de interesse (hidrogênio) com os demais gases.

Tabela 6 – Resultados de seletividade em relação ao gás H₂.

Amostra	H ₂ /CH ₄	H ₂ /CO ₂
MPd0	2,39	3,91
MPd1	2,26	3,69
MPd2	2,13	3,46

Em relação à seletividade apresentada na Tabela 6, as membranas preparadas apresentam resultados ≥ 1 , onde a partir de 1, a membrana é considerada seletiva. Sendo que a seletividade é aproximadamente 60% maior em relação ao gás CO₂ para as três condições testadas, em comparação ao CH₄. Os ensaios mostram que tanto a permeabilidade quanto a seletividade do MPd0 sem deposição alguma de Pd é superior ou aproximadamente igual à MPd1 e superior a MPd2. Isso comprova que o tratamento térmico (sinterização) da α -alumina realizada a 1600°C é uma ótima condição para os tubos serem utilizados como suporte, pois, de acordo com Bisoto (2014), quanto mais denso for o suporte poroso, menor é o custo na formação da camada seletiva e mais eficiente será o processo, pois pode reduzir em muito o número de camadas de Pd.

Bottino *et al.*, (2014) observaram que a permeação de gás diminui com o aumento da espessura da camada de paládio e que a espessura necessária para atingir valores significativos de permeação seriam camadas mais finas, justificando a redução na permeação da membrana com duas camadas encontrada nesse trabalho. Athayde *et al.* (1994) encontraram seletividade de $\alpha=1$ para H₂/CO₂ para o suporte e $\alpha=10$ para H₂/CO₂ para a membrana com duas camadas, mostrando que o tipo de suporte influencia fortemente na seletividade da membrana.

6 CONCLUSÕES

Este trabalho teve como objetivo preparar e avaliar o desempenho de membranas cerâmica-paládio em processos de separação dos gases H₂, CH₄ e CO₂ puros. As principais conclusões deste estudo encontram-se a seguir.

O MPd0 apresenta na sua composição apenas alumínio e oxigênio, já as membranas, além dos elementos citados, apresentam carbono e paládio.

A análise cristalográfica (DRX) do MPd0 indica uma estrutura cristalina de α -alumina a qual favorece a separação de gases.

A microscopia eletrônica de varredura do MPd0 após o processo sol-gel mostra a presença de superfície uniforme, sobre a qual foi depositada Pd por *electroless plating*. A membrana MPd1 exibe uma camada de Pd melhor distribuída comparada a MPd2. A MPd1 apresenta uma espessura de camada de Pd de 0,8 μm , enquanto que na MPd2 a espessura da camada é de 1,3 μm , indicando que haverá maior permeação aos gases na MPd1, e em relação a outros autores estudados.

De acordo com a porosimetria, o diâmetro médio de poro encontrado é de 0,0284 μm , 0,0144 μm e 0,0580 μm para MPd0, para a membrana com uma camada de Pd (MPd1) e com duas camadas de Pd (MPd2) respectivamente.

Em relação aos gases, apresentaram permeabilidade H₂ > CH₄ > CO₂ respectivamente e, um grau de seletividade de $\approx 60\%$ para o gás CO₂ e de $\approx 45\%$ para o gás CH₄, independente da espessura da camada de Pd.

Por fim, a obtenção de membranas com o suporte aqui estudado, pode ser considerado satisfatório, devido ao tamanho médio de poro (0,0284 μm), a quantidade de camadas depositadas de Pd e as condições em que os ensaios foram realizados, a temperatura de $\pm 23^\circ\text{C}$ com pressões de 1 a 4 bar.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar testes de permeação com membranas utilizando mistura gasosa H_2/N_2 com as membranas aquecidas a partir de $350^\circ C$.
- Pesquisar o efeito do uso de ligas de Pd na preparação das membranas para redução dos custos.
- Avaliar a seletividade da membrana com o uso de uma mistura de gases conhecida com o auxílio de cromatografia.
- Investigar a preparação de membranas cerâmicas/Pd através da aplicação de grafite ao invés do método sol-gel.

8 REFERÊNCIAS

ALIQUE, D.; IMPERATORE, M.; SANZ, R.; CALLES, J.A.; BASCHETTI, M.G.; Hydrogen permeation in composite Pd-membranes prepared by conventional electroless plating and electroless pore-plating alternatives over ceramic and metallic supports. **International Journal of Hydrogen Energy**, Spain, v. 41, p. 19430– 19438, 2016.

AL-MUFACHI, N.A; REES, N.V.; STEINBERGER-WILKENS, R. Hydrogen selective membranes: A review of palladium-based dense metal membranes. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, United Kingdom, v.47, p. 540 – 551, 2015.

ARAÚJO, O. Q. F.; PINTO, D. D. D.; MEDEIROS, J. L. **Curso de Membranas Módulo I: Conceitos Básicos**. H2CIN. 45 f., 2009.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL STANDARDS (ASTM). **ASTM D4284-12**: Standard Test Method for Determining Pore Volume Distribution of Catalysts and Catalyst Carriers by Mercury Intrusion Porosimetry, EUA, 2012.

ATHAYDE A.L.; BAKER R.W.; NGUYEN P. Metal composite membranes for hydrogen separation. **Journal of Membrane Science**, v. 94, p. 299 – 311, 1994.

BAKER, R.W. **Future directions of membrane gas separation technology**. Ind. Eng. Chem. Res. 2002, 41, 1993.

BERNARDES, C.J. **Estudo da permeação de hidrogênio em reator com membrana de paládio: modelagem matemática e simulação computacional**. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Uberlândia.

BISOTO, T. **Preparação de membranas compósitas tubulares aplicadas a processos de separação de gás hidrogênio**. 2014. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos e Tecnologias) - Universidade de Caxias do Sul.

BOON, J.; PIETERSE, J.A.Z.; BERKEL, F.P.F.V.; DELFT, Y.C.V.; ANNALAND, M.V.S. Hydrogen permeation through palladium membranes and inhibition by carbon monoxide, carbon dioxide, and steam. **Journal of Membrane Science**, 2015.

BOTTINO, A.; BROGLIA, M.; CAPANNELLI, G.; COMITE, A.; PINACCI, P.; SCRIGNARI, M.; AZZURRI, F. Sol-gel synthesis of thin alumina layers on porous stainless steel supports for high temperature palladium membranes. **International Journal of hydrogen energy**, v. 39, p. 4717 - 4724, 2014.

BRINKER, C.J.; SCHERER, G.W. **Sol Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing**, Academic Press, San Diego, 1990.

BURNS, L.D; MCCORMICK, J. B.; BORRONI-BIRD, C. E. Um futuro limpo. **Scientific American Brazil**. Brasil, v.2, p. 1-9, 2002.

CGEE. Iniciativas urbanas de eficiências energéticas e redução de emissões. **Centro de Gestão e Estudos Estratégicos**, v.15, 2010.

CHADWICK, D.; GIL, A.G.; REIS, M.H.M.; WU, Z. LI, K. A highly permeable hollow fibre substrate for Pd/Al₂O₃ composite membranes in hydrogen permeation. **Hydrogen Energy**, v.40, p. 3249 – 3258, 2015.

CHEN, W.; HU, X.; WANG, R. HUANG, Y. On the assembling od Pd/ceramic composite membranes for hydrogen separation. **Separation and purification technology**, v.72, p.92–97, 2010.

COMITE, A.; BOTTINO, A.; BROGLIA, M.; CAPANNELLI, G.; PINACCI, P.; SCRIGNARI, M.; AZZURRI, F. Sol-gel synthesis of thin alumina layers on porous stainless steel supports for high temperature palladium membranes. **Hydrogen Energy**, v.39, p. 4717 – 4724, 2014.

DAHM, K.; HANUS, D.; SEMMENS, M. J. **Membrane technology**: an innovative alternative in wastewater treatment. Minnesota: Water Environment Research Foundation, 2000.

DAVID E.; KOPAC J. Development of palladium/ceramic membranes for hydrogen separation. **Hydrogen Energy**, v. 36, p. 4498 - 4506, 2011.

DEMIRBAS, A. Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals. **Energy Conversion & Management**, v.42, p. 1357 – 1378, 2001.

DRIOLI, E.; BERNARDO, P.; GOLEMME, G. Membrane Gas Separation: A Review/State of the Art. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Washington, v. 48, p. 4638-4663, 2009.

FERNANDEZ, E.; MEDRANO, J.A.; MELENDEZ, J.; PARCO, M.; VIVIENTE, J.L.; SINT ANNALAND, M.V.; GALLUCCI, F.; TANAKA, D.A.P. Preparation and characterization of metallic supported thin Pd–Ag membranes for hydrogen separation. **Chemical Engineering Journal**, v. 305, p. 182 – 190, 2016.

FERREIRA, A. P. **Catalisadores de Pt suportados, obtidos pelo método solgel: Efeito do cério na atividade e estabilidade nas Reações de Reforma do Metano**. Tese de Doutorado. Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, São Paulo, Brasil. 2009.

GALLUCI, F.; CHIARAVALLOTI, F.; TOSTI, S.; DRIOLI, E. BASILE, A. The effect of mixture gas on hydrogen permeation through a palladium membrane: Experimental study and theoretical approach. **International Journal of Hidrogen Energy**, Italy, v. 32, p. 1837-1845, 2007.

GOBINA, E.; KAJAMA, M.N.; NWOGU, N.C.; Preparation and characterization of inorganic membranes for hydrogen separation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.41, p. 8221 – 8227, 2016.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. Processos de separação com membranas. Rio de Janeiro: E-papers, 2006.

HARING, H. W. **Industrial Gases Processing**, Editora Wiley-VCH, 2007.

HIRATSUKA, R.S.; SANTILLI, C.V.; PULCINELLI, S.H. **O processo sol-gel: uma visão físico-química**. Química Nova. v.18 (2), p. 171-180, 1995.

HO, W. S. W.; SIRKAR, K. K. **Membrane handbook**. Van Nostrand Reinhold: New York, N.Y, 1992.

HOLT, D.V.; FORSTER, E.; IVANOVA, M.E.; MEULENBERG, W.A.; MÜLLER, M.; BAUMANN, S.; VABEN, R. Ceramic materials for H₂ transport membranes applicable for gas separation under coal-gasification-related conditions. **Science Direct**, Germany, v. 34, p. 2381 – 2389, 2014.

HU, X.; CHEN, W.; HUANG, Y. Fabrication of Pd/ceramic membranes for hydrogen separation based on low-coast macroporous ceramics with pencil coating. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.35, p.7803–7808, 2010.

INTERNATIONAL CENTRE OF DIFFRACTION DATA, 2003. Carta nº 75-1125. Apud CRISPIM *et al.* **Preparação de Membranas Cerâmicas (alumina) e Zeolítica (NaZSM-5/alumina) por Síntese Hidrotérmica**. Campina Grande, UFCG, 2009.

JULBE, A.; GUIZARD, C.; LARBOT, A.; COT, L.; FENDLERB-GIROIR, A. The sol-gel approach to prepare candidate microporous inorganic membranes for membrane reactors. **Journal of Membrane Science**, v. 77, p. 137 – 153, 1993.

KITIWAN, M.; ATONG, D. Effects of porous alumina support and plating time on electroless plating of palladium membrane. **Journal of Materials Science and Technology**, Thailand, v.26 (12), p. 1148 – 1152, 2010.

MORAIS, E. A. **Incorporação de Er em SnO₂ obtido via sol-gel: uma análise de xerogéis e filmes finos**. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo. Ciência e Engenharia de Materiais, 2002.

MULDER, M. **Basic principles of membrane technology**. 2. Ed. Dordrecht, NL: Kluwer Academic Publisher. London, 2003.

MUTSUDDY, B.C.; FORD, R.G. **Ceramic Injection Molding**, First Edit, Chapman & Hall, London, 1995.

NASCIMENTO, J. S. **Separação de hidrogênio de misturas gasosas através de membrana de carbono do tipo fibra oca**. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro.

NOBLE, R. D., STERN, S. A. **Membrane separations technology: principles and applications**. 1.ed. Elsevier Science B.V. Amsterdam, 1995.

PATNAIK, P. **Handbook of Inorganic Chemicals**. 1.ed. McGraw-Hill Professional. 2002.

RAVANCHI, M. T.; KAGHAZCHI, T.; KARGARI, A. Application of membrane separation process in petrochemical industry – a review. **Desalination**, v. 235, p. 199 - 244, 2009.

RICHERSON, D.W. **Modern Ceramic Engineering**: Properties, Processing, and Use in Design, 2nd ed., Marcel Dekker, New York, 1992.

RYI, S-K.; LEE, S-W.; OH, D-K.; SEO, B-S.; PARK, J-W.; PARK, J-S.; LEE, D-W.; KIM, S.S. Electroless plating of Pd after shielding the bottom of planar porous stainless steel for a highly stable hydrogen selective membranes. **Journal of Membrane Science**, South Korea, v. 467, p. 93 – 99, 2014.

SANZ, R.; CALLES, J.A.; ALIQUE, D.; FURONES, L.; ORDÓÑEZ, S.; MARÍN, P.; CORENGIA, P.; FERNANDEZ, E. Preparation, testing and modelling of a hydrogen selective Pd/YSZ/SS composite membrane. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, p. 15783–15793, 2011.

SARI, R.; YAAKOB, Z.; ISMAIL, M.; DAUD, W.R.W. Preparation of Palladium-Alumina Membrane Tube by Combine Sol-gel Process with Electroless Plating for Hydrogen Permeation. **Journal of Applied Sciences**, v. 10, p. 1151 – 1156, 2010.

SARI, R.; YAAKOB, Z.; ISMAIL, M.; DAUD, W.R.W.; HAKIM, L. Palladium-alumina composite membrane for hydrogen separator fabricated by combined sol-gel, and electroless plating technique. **Ceramic International**. v. 39, p. 3211 - 3219, 2013.

SCOTT, K. **Handbook of Industrial Membranes**. Oxford: Elsevier Advanced Technology, 1995.

SILVA, P. P.; GUERRA, W. **Paládio**. Química Nova Escola. v.33, p. 65-66, 2011.

SUTHERLAND, K. **Filters and Filtration Handbook**. Oxford: Elsevier, p. 536, 2008.

VENVIK. H.J.; VICINANZA, N.; SVENUM, I-H.; NAESS, L.N.; PETERS, T.A.; BREDESEN, R.; BORG, A. Thickness dependent effects of solubility and surface phenomena on the hydrogen transport properties of sputtered Pd 77% AG23% thin film membranes. **Journal of Membrane Science**. v. 476, p. 602-608, 2015.

WANG, L. K.; CHEN, J. P.; HUNG, Y.; SHAMMAS, N. K. **Handbook of Environmental Engineering**: Membrane and Desalination Technologies. v.13, p.728, 2011.

WU, J. P.; BROWN, I. W. M.; BOWDEN, M. E.; KEMMITT, T. Palladium coated porous anodic alumina membranes for gas reforming processes. **Solid State Sciences**, v.12, p. 1912 – 1916, New Zealand, 2010.

YUN, S.; OYAMA, S. T. Correlations in palladium membranes for hydrogen separation: A review. **Journal of Membrane Science**, Amsterdam, v. 375, n. 1-2, p. 28-45, 2011.

ZHANG, Y.; SUNARSO, J.; LIU, S.; WANG, R. Current status and development of membranes for CO₂/CH₄ separation: A review. **International Journal of Greenhouse Gas Control**. v. 12, p. 84–107, 2013.